SÉRIE A - N° 961
N° D'ORDRE : 986

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION SCIENCES)

PAR

Ali KHATEMI

Première thèse

Synthèse de quelques hydrocarbures lubrifiants contenant un cycle saturé en C_5, C_6 et C_7.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 3 mai 1962 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE.... *Président*
QUELET..... *Examinateurs*
WILLEMART. *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538117_0038

SÉRIE A - N° 961
N° D'ORDRE : 986

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION SCIENCES)

PAR

Ali KHATEMI

Première thèse

Synthèse de quelques hydrocarbures lubrifiants contenant un cycle saturé en C_5, C_6 et C_7.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 3 mai 1962 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE.... *Président*
QUELET..... *Examinateurs*
WILLEMART. *Examinateurs*

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN . . . . . M. ZAMANSKY.

JULIA G.	T	Analyse sup. et Algèbre sup.
BROGLIE de	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histol. comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
COUSIN Mlle	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météor. et dynam. atmosphér.
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
CUGNAC de	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
CAUCHOIS Mlle	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arith. et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Micros. et diffraction électron.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectros. et phys. céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie
MATHIEU J.P.	T	Physique (optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et Topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des prob. et phys. mat.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Tech. aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
LE BRETON Mlle	T	Physiologie de la nutrition
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'anal. à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comp.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. phys. et Géol. dyna.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. math. de la phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
TONNELAT Mme	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
LEVY M.	T	Physique théor. des hautes énergies (Orsay)
CHAIX Mme	T	Chimie biologique
HUREL-PY Mme		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique théor. des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
DUBREIL Mme	T	Mathématiques (agrégation)
LELONG Mme	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie végétale (B.M.P.V.)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et Cristal.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres organiques
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Phys. nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
GUINOCHET	T	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
JOSIEN Mlle	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géom. algébr. et théor. des gr.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathémat. génér. (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay)
BRICART	T	Météor. et Phys. de l'atmosphère
ALBE-FESSARD Mme		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des solides (O.R.S.)
JULIA M.		Etudes des mol. nat. complexes
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay)
MAGAT		Phys.-chim. des radio-élém.
QUINTIN Mlle	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
POSSEL de	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiol. végétale (B.M.P.V.) (Orsay)
GUERIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.)
MICHEL L.		Phys. théorique des hautes énergies (Orsay)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des radio-éléments
COUTURE Mme		Thermodyna. et mécan. phys.
ELLENBERGER		Géol. appliq. sur le terrain
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécan. ondulat. appl. à la Chim. théor. et à la Phys. nucléaire
FOURCROY Mlle		Biologie végétale (S.P.C.N.)
CHOQUET-BRUHAT Mme	T	Mécan. anal. et méc. céleste
VEIL Mlle		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. physique et expérim.
LACOMBE	T	Métallur. des métaux nuclé.
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géogra. phys. et Géol. dynam.
COMOLET		Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
JULLIEN J.		Chimie (P.C.B.)
MALGRANGE		Tech. math. de la physique
OLIVIER		Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique ens. (Orsay)

SECRETAIRE GENERAL . . . . . R. POULLAIN.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A la mémoire de mon Père

A ma Mère,

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A ma femme

Témoignage d'affection.

A Monsieur le Professeur L. BOISSELET

Hommage de profonde reconnaissance.

Le présent travail a été réalisé dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole à Rueil-Malmaison, sous la direction de Messieurs les Professeurs LAFFITTE et BOISSELET.

Je remercie très sincèrement Messieurs les Professeurs LAFFITTE, QUELET, WILLEMART, d'avoir bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

Je me permets d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur NAVARRE, Président Directeur Général de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE pour m'avoir admis dans ses laboratoires et pour les moyens mis à ma disposition pour l'exécution de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à mes Collègues et Collaborateurs de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE qui m'ont facilité l'exécution de mes recherches.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
PARTIE EXPERIMENTALE	16
I) Matières premières	16
A) Préparation de dérivés bromés	16
B) Dosage du brome	18
II) Plan de travail	21
III) Mode opératoire	28
A) Préparation de la 3-lauryltétraline	28
B) Préparation de la 3-myristyltétraline	41
C) Préparation du 2-laurylindane	43
D) Préparation du 2-myristylindane	47
E) Préparation du phène 4-laurylcycloheptane	49
F) Préparation du phène 4-myristylcycloheptane	53
IV) Examen des produits par spectrométrie infra-rouge	56
V) Etude de quelques caractéristiques physiques	66
A) Viscosité	66
B) Densité	78
1) Réfraction moléculaire	81
2) Teneur en hydrogène	84
CONCLUSIONS	86
BIBLIOGRAPHIE	87

INTRODUCTION

Durant ces dernières années, on s'est efforcé, de plus en plus, de trouver une explication des relations qui existent entre les propriétés des huiles de graissage et la constitution des hydrocarbures entrant dans leur composition.

Nous savons relativement peu de choses sur les hydrocarbures extraits du pétrole. On se contente souvent de classer les carbures en aliphatiques, naphténiques, aromatiques, sans tenir compte de substituants éventuels.

Pour l'étude des fractions lourdes, on se sert de l'analyse structurale. Dans cette méthode on ne considère pas les molécules individuelles mais les atomes de carbone présents. Ces derniers sont classés en carbones aromatiques, naphténiques, paraffiniques. On parle d'un pourcentage en carbones aromatiques, c'est-à-dire le nombre d'atomes de carbone présents dans les cycles aromatiques par 100 atomes de carbone dans le produit. Au lieu de déterminer les différents pourcentages en carbone, on peut exprimer le résultat en % en poids de cycles et de chaînes paraffiniques, sans tenir compte si ces paraffines se trouvent comme paraffines libres ou comme chaîne latérale. Cette façon de procéder à quelques analogies avec la détermination du soufre dans les fractions supérieures. On détermine le soufre sans faire attention sous quelle forme il se trouve.

On a classé les méthodes d'analyse structurale en deux groupes : l'un comprenant les méthodes d'analyse globale,

l'autre les méthodes d'analyse partielle. Le premier est directement applicable, le second nécessite un fractiohnement préalable.

Les méthodes d'analyse globale nous donnent les pourcentages des différents types de carbones et le nombre de cycles par molécule en se basant sur des déterminations physiques simples, comme la densité, le poids moléculaire, l'indice de réfraction, la viscosité, le point d'aniline, etc .. Elles ont été vérifiées à l'aide des hydrocarbures purs ou des fractions d'hydrocarbures de constitution connue. La méthode la plus connue est celle de WATERMANN. Toute une série de modes opératoires a été élaborée. Celui de WATERMANN, VLUGHTER et VAN WESTEN (1) est basé sur la détermination du point d'aniline, du poids moléculaire, de la réfraction spécifique et sur l'utilisation de deux graphiques; le premier donne la relation entre la réfraction spécifique, le poids moléculaire et le pourcentage en carbones naphténiques, pour des fractions ne renfermant que des carbones saturés, le second donne la relation entre la réfraction spécifique, le poids moléculaire et le point d'aniline des fractions saturées. Connaissant le poids moléculaire, le point d'aniline et la réfraction spécifique, il est possible de connaître la teneur en % de carbones naphténiques, aromatiques et paraffiniques. D'après ces courtes indications, il résulte que pour les appliquer aux huiles, il faut disposer, pour la détermination du point d'aniline, de l'huile telle quelle et de l'huile hydrogénée. Or, le point d'aniline n'est pas une fonction additive, surtout dans le cas des mélanges d'huiles. On a proposé le remplacement du graphique utilisant les relations entre la réfraction spécifique, le poids moléculaire et le point d'aniline, par le graphique reliant la densité, la réfraction spécifique et le poids moléculaire.

Il existe toute une série de méthodes analogues comme celles de VAN NES et VAN WESTEN (2), ROBERT (3), DEANSLY et CARLTON (4), etc ..

Les méthodes d'analyse partielle ne sont applicables qu'à des produits renfermant des types déterminés d'hydrocarbures, c'est-à-dire saturés ou aromatiques. Le mode opératoire a été élaboré en se basant sur les propriétés physiques des hydrocarbures purs. Comme la majeure partie des hydrocarbures rencontrés dans les huiles n'a pas encore été obtenue par voie de synthèse, l'emploi de l'analyse partielle est discutable. De telles méthodes sont par exemple celles de LIPKIN, MARTIN et KURZ (5), HERSH, FENSKE, BOOSER et KOCH (6), MARTIN et SANKIN (7).

La complexité et les difficultés rencontrées dans l'analyse des fractions lourdes du pétrole ont rendu la synthèse nécessaire. L'American Petroleum Institute (A.P.I.) a résumé dans une communication au Vème Congrès Mondial du Pétrole à New-York, l'état actuel des travaux sur la composition du pétrole (8). Jusqu'à cette date, 169 hydrocarbures ont été isolés des gaz, essences, kérosènes, gas-oils légers, gas-oils lourds et fractions légères d'huile, fractions d'huile de graissage. Le fractionnement a été le suivant :

Constituants gazeux de C_1 à C_5	avant 40°C
Essence, C_6 à C_{10}	40 - 180°
Kérosène, C_{11} à C_{12}	180 - 230°
Gas-oil léger, C_{13} à C_{17}	230 - 305°
Gas-oil lourd et huile lubrifiante légère	305 - 405°
Huile de graissage	405 - 510°

Parmi les 169 carbures isolés, 9 se trouvent dans la fraction du gas-oil lourd et l'huile lubrifiante légère et 7 dans l'huile de graissage. Dans le brut étudié par les auteurs indiqués, la fraction d'huile de graissage représentait 10 % du brut. Le résultat global de l'analyse de cette fraction, à l'aide de la spectrographie de masse, spectrométries infra-rouge et ultra-violette, a donné :

Carbures paraffiniques :	
à chaîne droite	13,7 %
à chaîne ramifiée	8,3 %
	22 %
Carbures naphténiques :	
à un cycle	18,4 %
à deux cycles	9,9 %
Naphténiques supérieurs	16,5 %
	44,8 %
Carbures aromatiques :	
à un cycle	10,5 %
à deux cycles	8,1 %
Aromatiques supérieurs	6,6 %
	25,2 %
Non carbures :	8 %

Il résulte de cette analyse globale que 70 % de l'huile lourde sont des combinaisons cycliques et qu'il ne reste que 22 % pour les paraffines normales et iso. Les non carbures sont des corps contenant, à côté de carbone et hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du soufre. Parmi les 9 individus isolés de la fraction du

gas-oil lourd et de l'huile légère lubrifiante, il y a 8 carbures paraffiniques normaux de C_{18} à C_{25} et un alkylnaphtalène en C_{14}. Dans la fraction de l'huile de graissage, les 7 carbures isolés sont des paraffines normales de C_{26} à C_{32}. On constate donc que le nombre d'individus connus dans les fractions lourdes est très faible, contrairement à la fraction kérosène où nous connaissons deux paraffines normales en C_{11} et C_{12}, une mono-cycloparaffine, trois bicycloparaffines, 20 alkylbenzènes en $C_{10}H_{11}$, 6 carbures aromatiques cycloparaffiniques en $C_{10}H_{12}$, comme les 2-méthyl indane, 4-méthyl indane, 1,2,3,4 tétrahydronaphtalène, 2-méthyl [1,2, 3,4 tétrahydronaphtalène], 6-méthyl [1,2,3,4 tétrahydronaphtalène], des aromatiques à deux noyaux comme le naphtalène.

Il nous est donc paru intéressant d'essayer quelques synthèses de combinaisons cycliques. Nous avons choisi les paraffiniques-naphténiques contenant un cycle alicyclique en 5, 6 et 7 et substitué, c'est-à-dire des carbures appartenant à la série de l'indane, de la tétraline et du cycloheptane, heptaméthylène ou subérane.

Les recherches sur les carbures indaniques présentent un intérêt certain puisque plusieurs chercheurs ont démontré la présence d'indane et de ses homologues dans les fractions moyennes d'un pétrole russe (9) et dans une fraction 170-180° de pétrole américain (10).

Parmi les carbures indaniques synthétisés, nous devons faire remarquer que dans la majeure partie des cas il s'agit de produits substitués dans le noyau aromatique tandis que les travaux concernant la substitution dans le cycle alicyclique ne portent que sur des termes inférieurs ne correspondant pas aux fractions

supérieures du pétrole. Parmi les publications nous signalerons : ELSNER et PARKER (11), ENTEL, RUOF, HOWARD (12), MAILLARD, DELUZARCHE, HASS (13), HASS, DELUZARCHE, MAILLARD (14), CARPENTER et EASTER (15), KUTZ, NIKELS (16), Thèses de RUDLOF et de HICHAM EL ASS (17), TOPCHIEV, POKROVSKAJA, STEPANSTOVA (18), MUZAEV (19), TOPCHIEV (20).

TOPCHIEV et ses collaborateurs ont préparé des hydrocarbures indaniques avec des substituants alkyles et cycloalkyles dans le cycle cyclopentanique et le noyau benzénique. Ils ont choisi la méthode de l'alkylation de l'indane avec des carbures non saturés en présence de chlorure d'aluminium et d'acide sulfurique. Ils obtinrent les mono, dialkylindanes et, dans quelques cas, les trialkylindanes. Les substituants étaient le tert.butyle, l'heptyle et l'iso-octyle. Pour la synthèse des hydrocarbures substitués dans le cycle cyclopentanique, TOPCHIEV a choisi la méthode de THIELE, par réaction du cyclopentadiène (21) ou d'indène (22), avec les cétones en présence d'éthylate de sodium ou d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique. Ces réactions conduisent à des fulvènes et benzofulvènes. RUZICKA et PEYER (23) utilisèrent la méthode de THIELE pour l'obtention d'iso-octyl indène. TOPCHIEV a amélioré le mode opératoire en utilisant pendant la réaction, se faisant en milieu éthéré, un courant d'azote. L'hydrogénation des alkylindènes obtenus est alors exécutée à température ambiante en présence de nickel sous pression initiale d'hydrogène de 125 à 150 atmosphères. KUTZ a, pour l'alkylation dans le noyau benzénique, traité l'indane avec l'alcool éthylique, propylique, isopropylique, à pression élevée et température de 250 à 300°, en présence de catalyseur alumino-silicaté et de chlorure d'aluminium. Il a obtenu de cette façon un mélange d'isomères avec un substituant en position 4 et 5. CARPENTER et EASTER obtinrent

le tert.butylindane à partir d'indane et de chlorure de butyle tertiaire en présence de chlorure d'aluminium. RUDLOF, ainsi que HICHAM EL ASS, ont synthétisé des indanes. Le dernier a obtenu par synthèse malonique des butyl, amyl, hexyl, heptylindanes. Mais les alcoylindanes avec des substituants supérieurs n'ont jamais été préparés. BRAUN (24) a fait des recherches sur les acides naphténiques extraits du pétrole. Il a déterminé et prouvé que ces combinaisons étaient des dérivés du cyclopentane et émis l'hypothèse qu'une partie importante des carbures naphténiques des huiles devait avoir une structure cyclopentanique.

En ce qui concerne les carbures naphténo-aromatiques identifiés dans le pétrole d'après les travaux de l'A.S.T.M, nous mentionnerons dans la fraction du kérosène :

le 1,2,3,4 tétrahydronaphtalène, $C_{10}H_{12}$
le 2-méthyl 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène, $C_{11}H_{14}$
le 6-méthyl 1,2,3,4 tétrahydronaphtalène, $C_{11}H_{14}$

dans la fraction du gas-oil léger :

le 5-méthyl 1,2,3,4 tétrahydronaphtalène, $C_{11}H_{14}$

Parmi les travaux exécutés, nous mentionnerons d'abord ceux de KROLLPFEIFFER et SCHAEFER (25). Ces auteurs ont obtenu par cyclisation avec des chlorures d'acides, du type phényl-4 butyrique, des tétralones qui, par réduction CLEMMENSEN, donnaient des hydrocarbures. G. LEVY (26) a préparé l'éthyltétraline. ROBLIN, DAVIDSON, BOGERT (27) ont préparé le méthyl-1 tétraline, l'éthyl-1 tétraline, l'iso-propyl-1 tétraline, la normale propyl-1 tétraline. On peut affirmer que les premières synthèses de composés

cycliques avec des propriétés lubrifiantes sont dues à MIKESKA (28), MIKESKA, SMITH, LIEBER (29). Nous devons toutefois remarquer que SPILKER (30) avait signalé l'importance de la structure sur la viscosité. Il avait synthétisé le dicumylpropane qui se présentait sous forme d'une huile visqueuse (CH_3-C [$(CH_3)_3.C_6H_2$]$_2$-CH_3). Citons aussi PETROV et NEFJODOV (31).

Depuis qu'on a acquis la certitude que les huiles lubrifiantes se composent surtout de combinaisons cycliques, les synthèses dans la série du benzène, du naphtalène, de la tétraline et du diphényle, se sont révélées nécessaires.

Les carbures lubrifiants de MIKESKA avaient été obtenus par condensation de chlorures d'acides avec des carbures appropriés. Les cétones obtenues étaient ensuite réduites, par la méthode de CLEMMENSEN, en hydrocarbures. Lorsque l'auteur désirait obtenir des chaînes ramifiées, les cétones étaient traitées avec le réactif de GRIGNARD; avec les alcools obtenus, il préparait des oléfines qui étaient réduites en carbures ou dérivés hydro-aromatiques. MIKESKA n'a pas déterminé la position du substituant dans le noyau aromatique. A la suite de ces synthèses, l'auteur pouvait indiquer que les hydrocarbures hydro-aromatiques avaient une viscosité plus grande que celle des carbures aromatiques correspondants et aussi signaler l'influence d'une chaîne paraffinique. Il indique dans ses travaux qu'il n'est pas possible d'utiliser la synthèse de FRIEDEL-CRAFTS en partant de carbures aromatiques et de chlorure d'alkyle car il était difficile d'obtenir des corps purs à partir des mélanges complexes obtenus.

PETROV et NEFJODOV ont réalisé la synthèse de carbures de la série du naphtalène et de la décaline afin d'étudier les rapports de la structure avec les propriétés physiques et aussi les méthodes analytiques. Ces auteurs ont préparé les α alkyl-naphtalènes par réaction de l'α naphtyl-lithium avec les halogénures d'alcoyle :

$$\alpha\ C_{10}H_7Li + R\ X \longrightarrow \alpha\ C_{10}H_7.R + Li\ X$$

Pour passer aux alkyltétralines, ils utilisaient l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney sous pression initiale d'hydrogène de 100 à 140 atmosphères, à une température de 180 à 200°.

Sur les dérivés du cycloheptane dans le pétrole, nous ne sommes que très peu renseignés, quoique ROSSINI ait identifié et isolé dans l'essence de Ponca le cycloheptane à l'état de traces, la présence des homologues supérieurs de ce carbure n'a pas encore été prouvée (32).

De bonne heure les chercheurs se sont penchés sur le problème des relations pouvant exister entre la structure chimique et la viscosité. SPILKER semble avoir été le premier à signaler l'importance de la structure sur la viscosité. Il avait synthétisé les dicumylpropanes, $CH_3.C\ [(CH_3)_3.C_6H_2\ ]_2.CH_3$. Cette combinaison avait une haute viscosité que l'auteur attribuait à l'augmentation des groupes méthyles dans la molécule. MABERY et MATHEWS (33), après une étude sur les huiles de Pennsylvanie, étaient d'avis qu'avant tout il fallait exclure les carbures saturés. Pour émettre cette hypothèse, ils se

basaient sur la comparaison des viscosités des fractions d'huile saturée et non saturée. Un autre essai de ces auteurs consistait à débarrasser par filtration, à -10°, l'huile de la paraffine. Les mesures de viscosité démontraient une augmentation après ce traitement. HERR pensait que la viscosité des huiles de graissage n'était causée que par les carbures non saturés cycliques (34), donc par les carbures aromatiques et polyaromatiques. MARCUSSON (35) enlevait, par un traitement au formol et à l'acide sulfurique, les combinaisons cycliques contenant des double liaisons. A la suite des mesures après ce traitement, l'auteur était d'avis que les constituants principaux des huiles étaient les carbures naphténiques. DUNSTAN et THOLE (36) étaient d'avis contraire et mentionnent que les phényléthylènes ont une viscosité plus élevée que le phényléthane. Dans une thèse soutenue à Strasbourg en 1959, A. JUNG a prouvé que la viscosité des produits non saturés était plus élevée que celle des saturés par des mesures de viscosités sur le 1,1-diphénylhexène-1, 1-1 diphénylhexane, 1-1 diphénylnonène-1, 1-1 diphénylnonane, 1-1 diphényldodécène-1, 1-1 diphényldodécane. NIENBURG et ZORN (37) sont d'avis contraire. WILSON et ALLIBONE (38) ont séparé les carbures naphténiques des aromatiques et polycycliques d'une huile de graissage, par extraction avec un mélange anhydride sulfureux et acétone. Ayant déterminé que la viscosité des fractions naphténiques était sensiblement inférieure à celle de l'huile primitive, ils déduisent que les carbures aromatiques ont des viscosités plus élevées que les carbures naphténiques. HUGEL et ses collaborateurs, FRANGOPOL, WARSCHAWSKI, TCHERKEZOFF (39) ont synthétisé une série de carbures aromatiques, hydro-aromatiques et aliphatiques et ont essayé de relier les propriétés physiques avec

la structure chimique. Ils partagent l'opinion que la cyclisation a une influence marquée sur la viscosité et concluent contrairement que les carbures hydro-aromatiques ont une viscosité plus élevée que les aromatiques. Les synthèses de LERER (40) confirment l'influence de la cyclisation sur la viscosité. Ces auteurs indiquent aussi que les ramifications des carbures acycliques possèdent relativement peu d'importance ainsi que la non saturation en présence de cycles. LANDA-CECH et SLIVA (41) ont confirmé les observations de HUGEL.

Si nous résumons les travaux exécutés sur les carbures paraffiniques, en considérant aussi des travaux comme ceux de NEYMANN-PILAT (42), COSBY et SUTHERLAND (43), on peut dire que les carbures paraffiniques à chaîne ouverte, saturés et non saturés, peuvent posséder des propriétés lubrifiantes à condition que :

- le poids moléculaire soit suffisamment élevé,
- la ramification soit suffisante pour éviter la cristallisation à température modérée.

Toutefois, il faut remarquer que les teneurs en hydrogène de ces combinaisons sont bien plus élevées que celles que l'on rencontre dans les hydrocarbures avec propriétés lubrifiantes des produits naturels.

WYGENS (44) a essayé d'interprêter les données que l'on rencontre dans la littérature concernant les hydrocarbures. Parmi les travaux les plus importants sur les relations structure-viscosité, nous avons les travaux déjà signalés de MIKESKA. Ses conclusions principales sont :

- L'influence du cycle : pour des hydrocarbures de poids moléculaire donné, la viscosité augmente avec la complexité du cycle. La réduction d'un carbure aromatique en hydrocarbure hydro-aromatique correspondant augmente la viscosité mais a relativement peu d'influence sur la courbe de viscosité-température (indice ou index de viscosité).

- L'influence de la variation de la proportion relative de carbures paraffiniques, de carbures aromatiques et de carbures naphténiques : l'indice de viscosité d'un hydrocarbure aromatique ou naphténique augmente de la même manière que le rapport du nombre des atomes de carbones paraffiniques à celui des atomes aromatiques ou hydro-aromatiques, c'est-à-dire en fonction de l'augmentation de la longueur de la molécule. La nature du noyau cyclique détermine l'importance que la fixation d'une chaîne latérale d'une longueur donnée exerce sur l'indice de viscosité. Une chaîne latérale longue a un effet plus marqué sur l'augmentation de l'indice de viscosité que la fixation de deux ou plusieurs chaînes latérales possédant au total le même nombre d'atomes de carbone, tandis que la viscosité augmente avec le nombre de chaînes latérales lorsque le nombre des atomes de carbone fixés sur le noyau demeure inchangé.

- La position de la chaîne latérale dans le noyau a une influence sur la viscosité tandis que l'indice de viscosité est peu influencé par la position des groupements aliphatiques.

SCHMIDT, HOPP, SCHOELLER (45) ont fait des mesures sur une série homologue de carbures $C_6H_5.C_nH_{2\,n+1}$ où n = 1, toluène, jusqu'à n = 18. Leurs recherches étaient surtout destinées à l'étude de l'influence de la longueur de la chaîne latérale sur les

variations de la viscosité en fonction de la température. COSBY et SUTHERLAND ont fait des déterminations sur quelques dérivés du benzène, cyclohexane et décaline. Leurs conclusions sont analogues à celles de MIKESKA. NEYMANN et PILAT ont étudié les propriétés des dérivés du benzène et cyclohexane afin de vérifier les propriétés lubrifiantes. ROBINSON (46) a desaromatisé des huiles lubrifiantes et ajouté au produit obtenu des carbures aromatiques synthétiques en quantités correspondant à celles de l'huile primitive. Les écarts de viscosités obtenus étaient plus prononcés pour les carbures aromatiques à longue chaîne paraffinique tandis que les carbures aromatiques avec deux ou trois noyaux et courte chaîne paraffinique, ainsi que les carbures contenant un cycle aromatique et naphténique, se rapprochent des produits naturels. SCHMIDT et GROSSE (47) ont étudié les dérivés du benzène et diphényle avec chaînes paraffinique et oléfinique. SCHIESSLER, CLARKE, COSBY, HERR, ROWLAND, SLOATMANN (48) et SCHIESSLER et collaborateurs (49) ont étudié des carbures paraffiniques et des carbures naphténiques avec chaîne paraffinique. Tous ces auteurs arrivent à la même conclusion, c'est-à-dire que la position de la chaîne paraffinique a une influence sur la viscosité. SCHIESSLER fait remarquer en plus que les carbures contenant un cycle en 5 sont particulièrement intéressants car leur viscosité et leur indice de viscosité diffèrent des hydrocarbures contenant le cycle cyclohexyle et possédant le même nombre d'atomes de carbone.

En parcourant la littérature, on constate que l'on trouve des indications très variables et parfois même contradictoires, mais sur un point les opinions concordent : la visco-

sité augmente avec le poids moléculaire. Nous sommes d'avis qu'une grande partie des contradictions est certainement due aux méthodes de synthèse utilisées conduisant à de nombreux isomères. Selon ROSSINI, la majeure partie des constituants des lubrifiants est de nature cyclique. Il nous parassait donc particulièrement intéressant de reproduire des structures contenant, à côté des cycles, des chaînes paraffiniques avec des positions bien déterminées. Le choix de nos synthèses a été déterminé par les travaux de ROBINSON qui avait essayé de reconstituer les huiles lubrifiantes en partant d'une huile minérale naturelle désaromatisée et en ajoutant des carbures synthétisés au laboratoire. Parmi les corps les plus actifs et donnant un produit final se rapprochant de l'huile minérale naturelle, figuraient ceux possédant, à côté du cycle aromatique, un cycle naphténique. Nous avons donc essayé de synthétiser deux séries de combinaisons naphténo-aromatiques contenant un cycle saturé en 5,6 et 7, donc de la famille de l'indane, de la tétraline, ou 1,2,3,4 tétrahydronaphtalène, ou du phène cycloheptane, ou phène subérane, contenant une chaîne paraffinique en C_{12} et C_{14} avec une position bien déterminée.

Lorsqu'on entreprend la synthèse des hydrocarbures lubrifiants, on peut dire que le problème comprend deux parties, une partie de chimie organique pure, une partie de physique pure. Si l'on considère la viscosité d'une substance, il y a de multiples questions à envisager car les structures à réaliser ne doivent pas seulement correspondre au qualificatif liquide visqueux mais elles doivent satisfaire à d'autres exigences. En préparant des liquides lubrifiants ayant une bonne viscosité et courbe viscosité-température, il s'agit de rechercher des structures appropriées et d'essayer de reproduire des lubrifiants synthétiques possédant les propriétés des produits naturels ou

même de rechercher des structures nouvelles permettant de réaliser des graissages difficiles pour le cas où les huiles minérales cessent d'être utilisables, comme par exemple dans les réacteurs.

Dans notre travail, nous décrirons d'abord les méthodes utilisées pour la préparation de quelques hydrocarbures lubrifiants. Nous exposerons ensuite les modes opératoires employés pour la détermination de quelques propriétés et les conclusions auxquelles nous sommes arrivés.

PARTIE EXPERIMENTALE

I) MATIERES PREMIERES

A) Préparation de dérivés bromés

Bromure de phényléthyle :

L'alcool phényléthylique (produit pur du commerce) a été redistillé. Nous avons utilisé la fraction qui passe à 98-100°C sous 12 mm Hg.

Pour procéder à la bromuration il existe quatre techniques principales visant à remplacer le radical -OH de l'alcool par un atome de brome; elles sont basées sur :

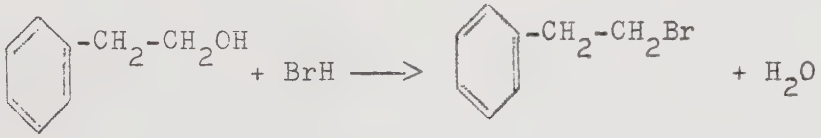
- l'action du tribromure de phosphore, PBr_3
- l'action de l'acide bromhydrique aqueux en présence d'acide sulfurique technique, mise au point par KAMM et MARVEL (50), généralement employée pour la préparation des dérivés bromés inférieurs (C_3 à C_{10}).
- l'action de BrH en solution acétique.
- l'action de BrH gazeux à 110 °C, due à RUHOFF, BURNETT et REID (51), utilisée pour la préparation des dérivés bromés à longues chaînes.

La première méthode exige du tribromure de phosphore qui est un produit coûteux. La seconde est inapplicable dans notre cas, en raison de l'action parasite de l'acide sulfurique sur le groupement phényle.

Des deux dernières, nous avons choisi la méthode utilisant BrH gazeux. Elle est la moins coûteuse, nécessite un appareillage simple et donne un produit secondaire intéressant. Cette méthode est essentiellement celle de RUZICKA (52).

L'acide bromhydrique nécessaire est obtenu facilement en laissant tomber, goutte à goutte, du brome sur des boules de naphtalène; il se produit un dégagement de BrH gazeux.

On obtient ainsi comme sous-produit de l'α bromonaphtalène. L'acide bromhydrique produit passe ensuite dans une tour contenant du naphtalène en boules, grossièrement concassées, pour retenir le brome qui pourrait être entraîné. BrH barbote ensuite dans l'alcool phénylélthylique qui est chauffé dans un ballon à 110 °C pour chasser l'eau.



Après décantation, on procède au lavage avec de l'eau jusqu'à neutralité, et sèche sur sulfate de sodium anhydre. Le bromure de phényléthyle est distillé sous pression réduite.

Point d'ébullition sous 12 mm Hg :	92 °C
Indice de réfraction n_D^{20} :	1,552
Rendement :	85 %

Par cette méthode, nous avons préparé les dérivés bromés suivants :

Bromure de phénylpropyle :

Point d'ébullition sous 12 mm Hg : 110-115 °C
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,544
Rendement : 82 %

Bromure de lauryle :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}\text{-}CH_2Br + H_2O$$

Point d'ébullition sous 12 mm Hg : 145-150 °C
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,455
Rendement : 86 %

Bromure de myristyle :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_{12}\text{-}CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3(CH_2)_{12}\text{-}CH_2Br + H_2O$$

Point d'ébullition sous 1 mm Hg : 126 °C
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,459
Rendement : 91 %

B) Dosage du brome

Parmi les nombreuses méthodes de dosage du brome, nous avons choisi la méthode de WURZSCHMITT qui est dérivée des méthodes de PRINGSHEIM, de PARR et d'ASBOTH.

Principe de la méthode :

Le principe de la méthode est la combustion de la matière organique dans une bombe en présence de peroxyde de sodium.

Appareillage utilisé :

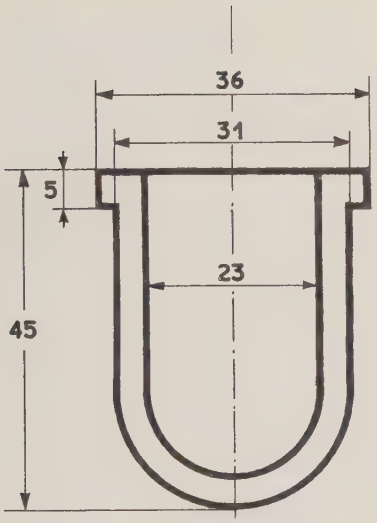
La bombe a été confectionnée dans les ateliers de l'Institut Français du Pétrole; le métal utilisé est l'inconel (alliage de Fe, Ni, Cr). L'appareillage se compose de trois parties :

- une bombe;
- un couvercle muni d'un joint d'étanchéité en caoutchouc silicone;
- un étrier de serrage permettant la fermeture hermétique de la bombe.

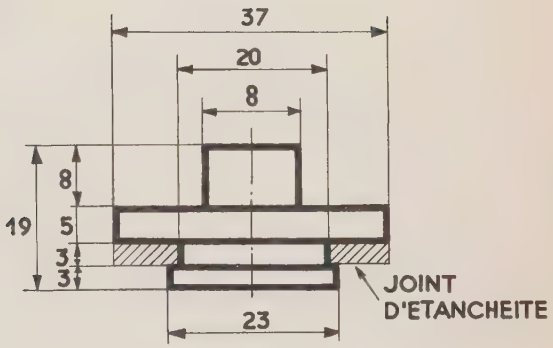
Les dimensions sont indiquées dans la figure 1.

Mode opératoire :

Pour une prise d'essai de 0,1 à 0,15 g, on utilise 10 à 12 g de peroxyde de sodium (Na_2O_2) en semoule. Pour amorcer la combustion, on ajoute 4 à 5 gouttes de glycol. La pesée de la substance se fait dans une petite capsule de gélatine qui est placée au milieu de la masse de peroxyde de sodium. Pour initier la réaction de combustion, on chauffe légèrement le fond de la bombe; la réaction démarre à une température de 38 à 40°. Après refroidissement, le contenu de la bombe est dissous dans l'eau distillée et le dosage du bromure de sodium formé s'effectue selon la méthode de CHARPENTIER-VOLLHARD en milieu nitrique, au moyen de solution titrée de nitrate d'argent et de sulfocyanure d'ammonium, en présence d'alun ferrique comme indicateur.



BOMBE
VUE EN COUPE



COUVERCLE

Fig.1.

Pour les différents corps préparés, nous avons obtenu les résultats suivants :

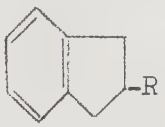
Produits	% Trouvé	% Calculé
Bromure de phényl-éthyle, $C_6H_5-CH_2-CH_2Br$	42,3	43,2
Bromure de phényl-propyle, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2Br$	39,6	40,2
Bromure de lauryle, $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2Br$	31,2	32,1
Bromure de myristyle $CH_3-(CH_2)_{12}-CH_2Br$	28,8	28,8

II) PLAN DE TRAVAIL

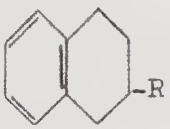
Dans notre travail nous avons eu l'intention de préparer toute une série de corps différant légèrement les uns des autres par la nature du cycle mais contenant des chaînes latérales identiques, afin de nous permettre éventuellement de tirer quelques conclusions entre la structure et quelques propriétés physiques.

On peut envisager trois séries de synthèses :

1) Un cycle aromatique accolé à un cycle saturé en 5 avec une chaîne latérale dans la partie saturée :

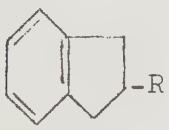


2) Un cycle aromatique accolé à un cycle saturé en 6 avec une chaîne latérale dans la partie saturée :

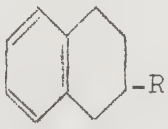


3) Un cycle aromatique accolé à un cycle saturé en 7 avec une chaîne latérale dans la partie saturée :

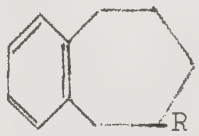
Beaucoup de travaux mentionnés dans l'introduction ont porté sur la synthèse de combinaisons alkylées dans le noyau aromatique tandis que nos travaux portent sur des hydrocarbures alkylés dans le noyau alicyclique. La position des substituants R sera déterminée d'une façon bien précise par le choix d'une méthode de synthèse appropriée. Dans beaucoup de travaux mentionnés dans la littérature, la position des chaînes latérales est incertaine. Pour arriver aux structures suivantes :



I



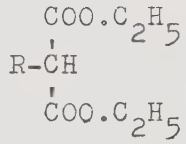
II



III

nous avons choisi la synthèse malonique.

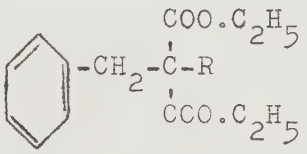
Pour la réaliser on part d'un malonate d'éthyle rigoureusement sec et distillé. Les deux atomes d'hydrogène du groupe méthylène sodables sont remplacés par des halogénures d'alcoyle. Dans une première opération, on prépare l'ester monosodé et, par action du bromure d'alcoyle, l'ester mono-substitué.

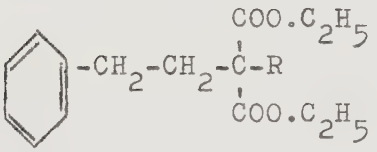


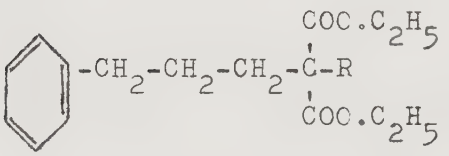
Après une seconde sodation, on le condense successivement avec l'une des combinaisons halogénées suivantes :

C_6H_5-CH_2Cl, chlorure de benzyle
C_6H_5-CH_2-CH_2Br, bromure de phényléthyle
C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2Br, bromure de phénylpropyle.

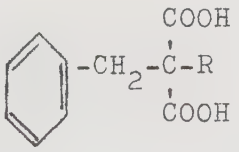
On obtient alors respectivement :

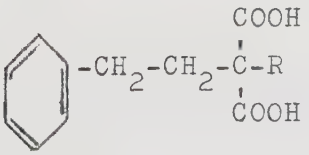


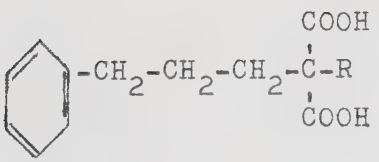




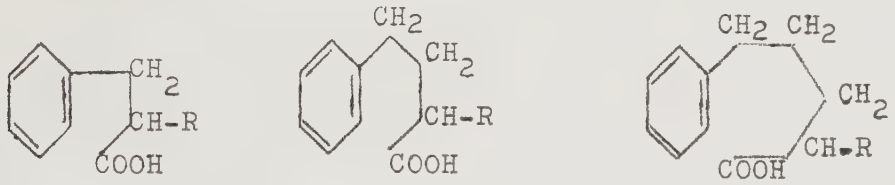
Nous saponifions ensuite ces malonates d'éthyle disubstitués et obtenons les diacides correspondants :



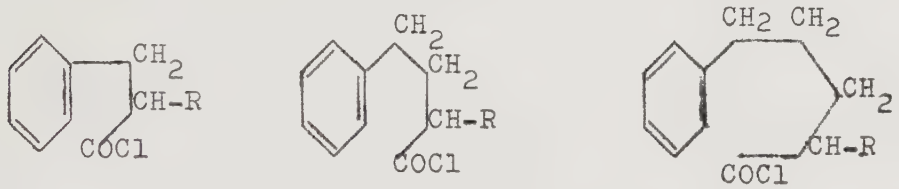




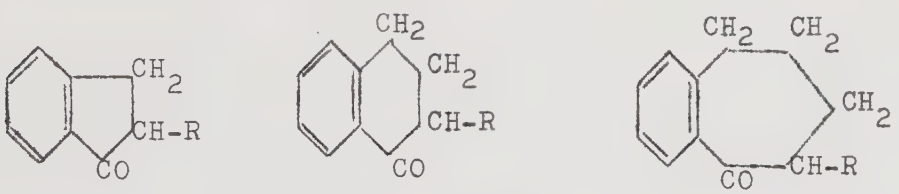
Nous savons que les acides possédant deux groupes carboxyles fixés à un même carbone perdent un CO_2 à température élevée et se transforment en mono-acides. Nos diesters disubstitués nous donnent les acides suivants :



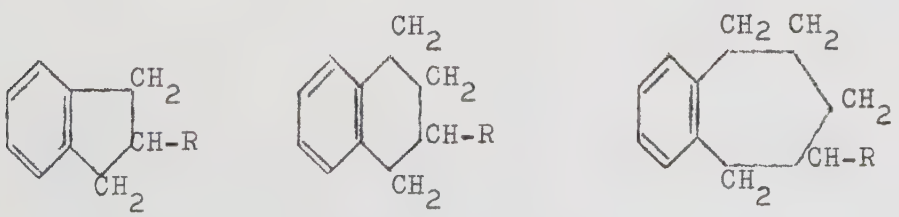
Nous préparons ensuite les chlorures d'acides :



que l'on cyclise ensuite en milieu sulfocarbonique, en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Nous obtenons de cette façon les cétones correspondantes :



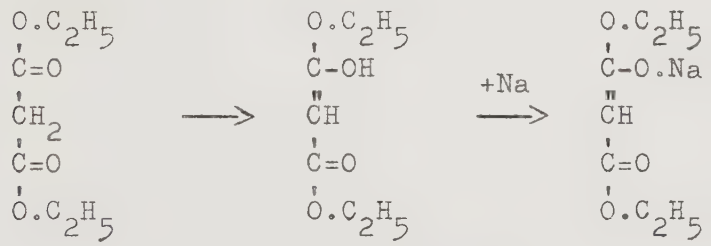
Ces cétones cycliques sont ensuite réduites,par la méthode de CLEMMENSEN modifiée ou celle de KISHNER-WOLFF, pour passer aux hydrocarbures correspondants :



Dans ce travail, nous avons pris R = C_{12} (lauryle) et C_{14} (myristyle).

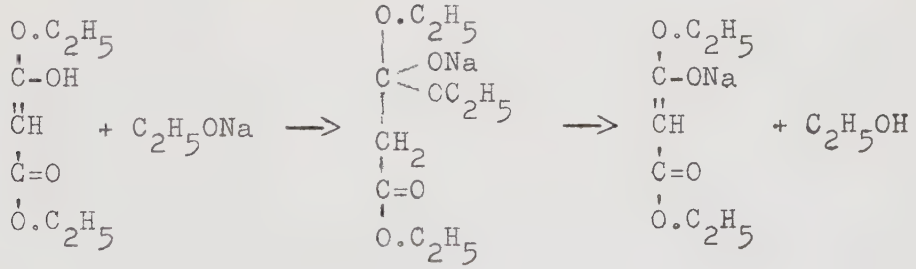
Le mécanisme de la réaction dans la synthèse malonique a été étudié par plusieurs expérimentateurs que l'on peut classer en deux groupes différents :

A) Le premier comprend des auteurs comme MICHAEL (53), BAEYER (54), CONRAD et GAST (55) qui admettent que les sels de l'ester malonique contiennent leur atome métallique fixé à l'oxygène et sont dérivés de la forme énolique.

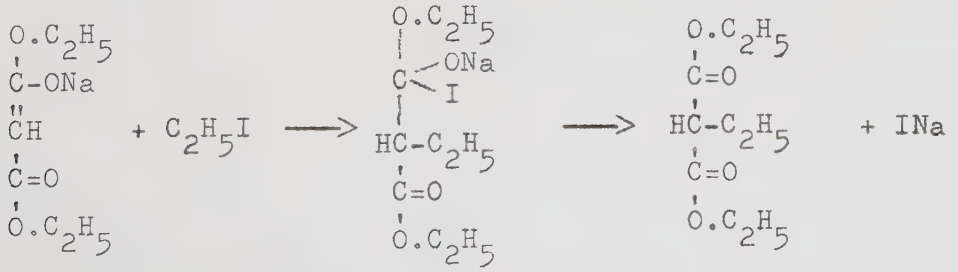


forme énolique

La formation de ce dérivé sodé se fait par l'action de l'éthylate de sodium sur le malonate d'éthyle.

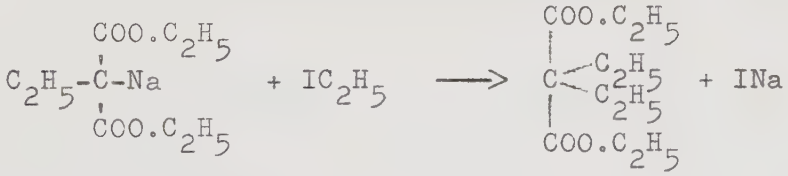


Pour passer au dérivé mono-alcoylé, nous avons fait réagir la combinaison sodée avec un équivalent d'halogénure d'alcoyle.



Les produits intermédiaires de la réaction ont été isolés par JACKSON, BIGELOW et WHITMORE (56), et par LORING, JACKSON et WHITMORE (57). MEYER et JACOBSON (58) sont d'avis que lorsqu'on ajoute un équivalent d'éthylate de sodium et un équivalent d'halogénure, on trouve dans les produits de la réaction une certaine quantité de dialkylmalonate. Pour expliquer cette réaction il faudrait admettre que le mono-alkyl ester formé réagit avec du malonate sodé non transformé pour donner de l'ester mono-alkyl sodé selon le schéma :

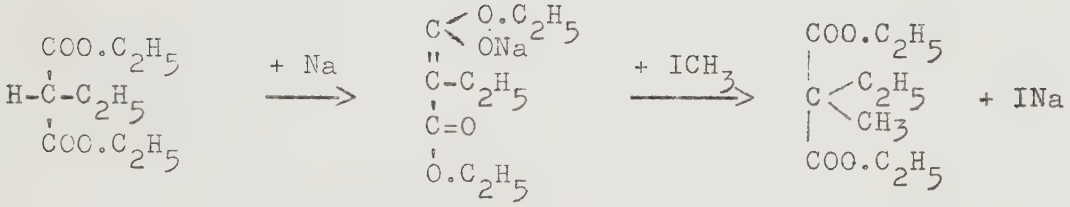
L'ester mono-alkyl sodé réagirait ensuite avec de l'halogénure d'alcoyle pour donner le dialkylmalonate.



Cette hypothèse de MEYER et JACOBSON n'a pas été confirmée par les travaux de DOLIQUE (59).

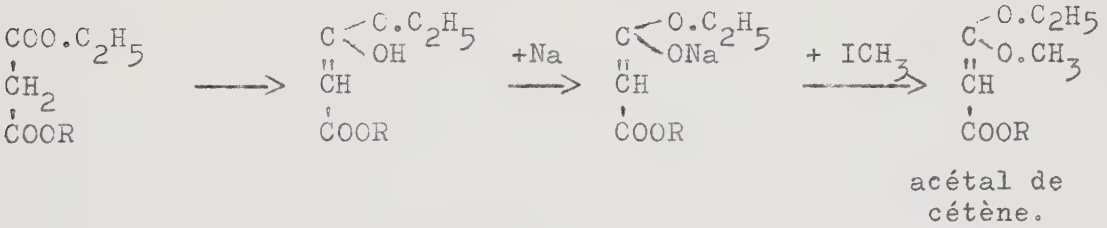
Pour éviter, dans le premier stade de la sodation, la formation de dérivés disodés, on peut utiliser un excès de malonate d'éthyle.

Pour l'introduction du second groupe alkyle, on traite de nouveau avec un équivalent d'éthylate de sodium et d'halogénure d'alcoyle.



Au lieu d'opérer avec de l'éthylate de sodium, on peut faire la deuxième sodation à température plus élevée en travaillant en milieu xylène avec du sodium en poudre.

B) Le deuxième groupe d'expérimentateurs, parmi lesquels KARRER (60), admet que l'atome d'alcali n'est pas fixé à l'oxygène mais au carbone. Quand on fait réagir d'une part le malonate d'éthyle mono-sodé avec l'iodure de méthyle, il se formerait, si l'on admet l'intervention de l'oxygène, un acétal de cétène.



Si l'on fait une saponification acide de cet acétal et que l'on distille les produits de la réaction, il faudrait trouver de l'alcool méthylique provenant de CH_3I. Cet alcool n'ayant pas été identifié, on admet une liaison carbone-alcali et non oxygène-alcali.

III) MODE OPERATOIRE

Pour exposer en détail les techniques et modes opératoires utilisés, nous prendrons la préparation de la lauryl-tétraline comme exemple.

A) Préparation de la 3-lauryltétraline

1) Préparation du lauryl malonate d'éthyle :

Pour préparer un tel corps, nous allons condenser le bromure de lauryle avec le malonate d'éthyle monosodé. Le malonate d'éthyle du commerce doit être purifié avant son emploi. Il doit être parfaitement anhydre. L'absence d'eau est, en effet, une condition indispensable à la bonne conduite d'une synthèse malonique, car les rendements baissent sensiblement en présence d'humidité. Après séchage de plusieurs jours sur du sulfate de sodium anhydre, nous avons distillé le malonate d'éthyle en conservant la fraction passant à 87 °C sous 12 mm Hg. Nous avons ensuite travaillé en milieu alcoolique absolu.

Préparation de l'alcool absolu : pour préparer l'alcool absolu, d'après VOGEL (61), nous avons traité l'alcool absolu du commerce par le sodium (28 g Na pur pour 2 litres d'alcool). Lorsque tout le sodium a réagi, nous ajoutons du formiate d'éthyle (80 g pour 2 litres) afin d'éviter la réaction d'équilibre :

$$NaOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5ONa + H_2O$$

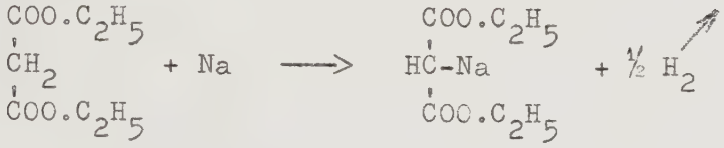
La soude formée réagit avec le formiate d'éthyle pour donner de l'alcool et du formiate de sodium.

$$HCOO.C_2H_5 + NaOH \longrightarrow HCOO.Na + C_2H_5OH$$

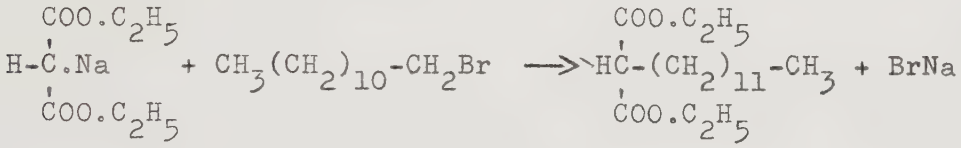
Après un chauffage à reflux de 2 à 3 heures, nous distillons et obtenons un alcool contenant au maximum 0,03 % d'eau.

Sodation du malonate d'éthyle : 160 g de malonate d'éthyle ont été traités avec 23 g de sodium. La réaction a lieu en milieu alcool absolu. Le schéma est le suivant :

1er stade



2ème stade : condensation avec le bromure de lauryle



La monosodation de l'ester malonique s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Dens le ballon contenant 700 cc d'alcool absolu, nous avons introduit la quantité théorique de sodium (34,5 g de sodium pour 1,5 mol. de malonate d'éthyle), par petites portions, bien décapé et coupé en petits morceaux. Il se forme l'éthylate de sodium, C_2H_5ONa. Nous avons versé ensuite, avec une ampoule à brome munie d'un tube de garde à $CaCl_2$, goutte à goutte, 240 g de malonate d'éthyle. Le malonate s'est sodé et nous avons obtenu une solution claire, ce qui prouve que le malonate était parfaitement anhydre. A cette solution nous avons ajouté, peu à peu, 374 g de bromure de lauryle. Après avoir chauffé à reflux pendant 3 heures au bain-marie, nous filtrons pour éliminer le bromure de sodium formé. Nous chassons ensuite la plus grande partie de l'alcool par distillation. Nous lavons à l'eau jusqu'à neutralité. Le poids de bromure de sodium formé correspondait au rendement théorique. Après décantation de la couche supérieure de

laurylmalonate d'éthyle, nous avons distillé sous vide.

Point d'ébullition sous 0,7 mm Hg : 168 °C
Rendement : 77 %

Analyse élémentaire : laurylmalonate d'éthyle

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	69,39	69,51
Teneur en hydrogène, %	10,88	10,97

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,442

2) Préparation du myristyl malonate d'éthyle

En utilisant le même mode opératoire, nous avons préparé le myristyl malonate d'éthyle.

$$\begin{array}{l} COO.C_2H_5 \\ | \\ H\text{-}C\text{-}(CH_2)_{13}\text{-}CH_3 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{array}$$

Point d'ébullition sous 0,5 mm Hg : 171°C
Rendement : 78 %

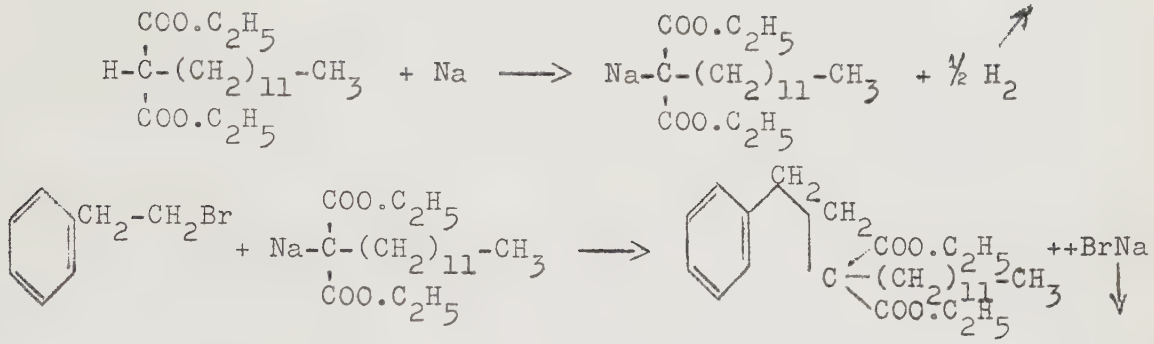
Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	70,53	70,78
Teneur en hydrogène, %	11,27	11,23

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,443

3) Préparation du phényléthyl lauryl malonate d'éthyle

Pour la préparation du phényl éthyl lauryl malonate d'éthyle, nous avons condensé le bromure de phényl éthyle avec le lauryl malonate d'éthyle sodé.



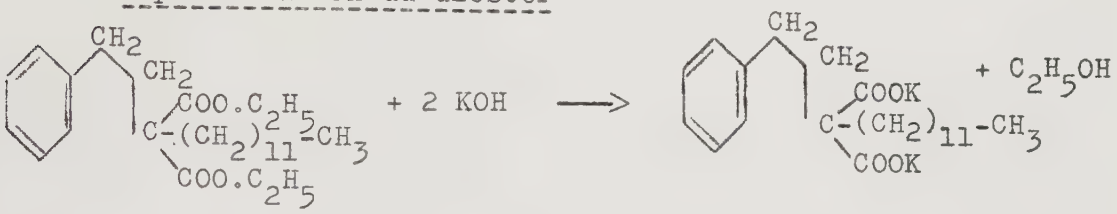
Le lauryl malonate d'éthyle obtenu est soumis à la deuxième sodation en utilisant la méthode avec le sodium en poudre dans du xylène séché. Après avoir introduit, dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, 200 cc de xylène et 11,5 g de sodium, on chauffe le xylène jusqu'à fusion complète du sodium (point de fusion 97,5 °C). A ce moment, on enlève le réfrigérant, ferme le ballon et l'agite vigoureusement; le sodium se fragmente en fines gouttelettes qui restent au fond du ballon sous la couche de xylène. Si la finesse du sodium est insuffisante, on répète l'opération. On munit le ballon d'un réfrigérant et on laisse tomber, goutte à goutte, dans le ballon, 164 g (½ mole) de lauryl malonate d'éthyle. L'addition terminée, on chauffe à reflux jusqu'à ce que tout le sodium ait disparu. S'il devait y avoir un reste de sodium, il est nécessaire de l'éliminer par décantation, pour éviter qu'il se produise avec le bromure d'alcoyle une réaction parasite (réaction de WURTZ). On ajoute ensuite, goutte à goutte, 92,5 g (½ mole) de bromure de phényl éthyle et on chauffe à reflux pendant 3 h.½; la température du milieu est de 140 °C. Pendant la première heure de chauffage, il y a déjà précipitation d'une importante quantité de bromure de sodium. Après filtration du bromure de sodium, on lave à l'eau. On sèche le filtrat sur du sulfate de sodium anhydre et distille. Pour faciliter les lavages, on peut utiliser l'éther de pétrole comme solvant.

Point d'ébullition sous 0,6 mm Hg : 217,5 °C
Rendement : 80 %
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,488

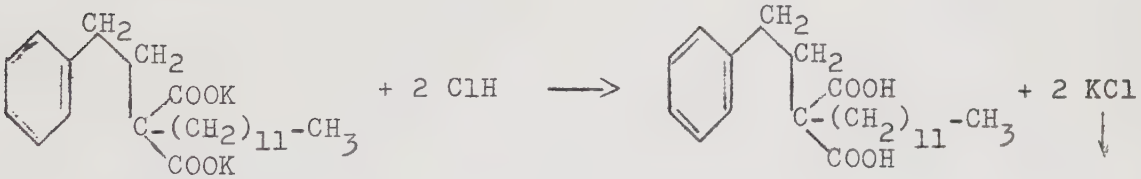
4) Acide 2-lauryl 4-phénylbutyrique

Cet acide est préparé à partir du phényl éthyl lauryl-malonate d'éthyle selon le schéma suivant :

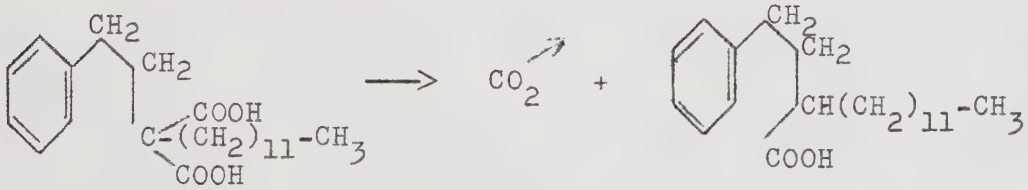
- Saponification du diester



- Acidification



- Décarboxylation



Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant à reflux, on place 95 g de phényl éthyl lauryl malonate d'éthyle. On ajoute une solution de potasse alcoolique contenant 27 g de KOH pour 250 cc d'alcool éthylique. La quantité de KOH est calculée de

manière à avoir un excès de 10 % d'alcali par rapport à la quantité théorique. On chauffe le mélange à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, on ajoute, avec précaution, dans le ballon, de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à réaction acide. Le milieu étant fortement alcoolique, une grande partie du chlorure de potassium formé précipite; on l'élimine par filtration. Après avoir chassé du filtrat la plus grande partie d'alcool possible par distillation au bain-marie, on reprend le résidu par l'éther de pétrole. On procède ensuite à un lavage à l'eau pour éliminer toutes traces d'acide et de KCl restant dans le produit. La solution éthérée est séchée sur Na_2SO_4 anhydre. L'éther est ensuite chassé au bain-marie. Le résidu obtenu est le diacide qui est ensuite placé dans un ballon à distiller muni d'une courte colonne Vigreux. On chauffe d'abord en faisant le vide à la trompe à eau. Pendant ce traitement il se produit une décarboxylation. Lorsque tout le CO_2 est chassé, le vide se stabilise. A ce moment, on remplace la trompe à eau par une pompe à palettes et distille le mono-acide obtenu.

Point d'ébullition sous 0,7 mm Hg :	215 °C
Rendement :	75 %
Indice de réfraction n_D^{20} :	1,482

Détermination du poids moléculaire de l'acide 2-lauryl 4-phényl butyrique -

Le poids moléculaire a été déterminé en neutralisant un échantillon pesé de l'acide par une solution titrée de potasse alcoolique, en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

Mode opératoire :

On pèse, dans un petit tube à essai, 0,4 à 0,6 g de substance. Le tube est introduit dans un erlenmeyer de 200 cc.

On verse 100 cc d'alcool à 95° neutralisé et quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine à 1 % comme indicateur. On titre ensuite par une solution alcoolique de KOH N/10 jusqu'à virage de l'indicateur. Le poids moléculaire équivalent est donné par la formule :

$$PM = \frac{10.000\ s}{n}$$

c'est-à-dire que 10.000 cc de KOH N/10 contenant 1 mole KOH correspondent à une molécule d'acide monobasique.

PM = poids moléculaire
s = poids de la substance en grammes
n = nombre de cc de KOH N/10.

La moyenne de plusieurs essais nous a donné un poids moléculaire de 1 072 pour l'acide 2-lauryl 4-phényl butyrique tandis que le poids moléculaire calculé, correspondant à la formule $C_6H_5-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{COOH}{C}}-(CH_2)_{11}-CH_3$, est de 332. Il existe donc un écart important entre la valeur théorique et la valeur trouvée. Nous en avons recherché la cause; l'acide impur contenait un corps neutre qui s'est révélé être du phényl éthyl lauryl malonate d'éthyle non saponifié. Ces esters se saponifient difficilement et il faudra veiller, dans les opérations futures, à avoir un grand excès de potasse alcoolique et employer au moins 3 heures pour la saponification.

Séparation de l'acide du corps neutre -

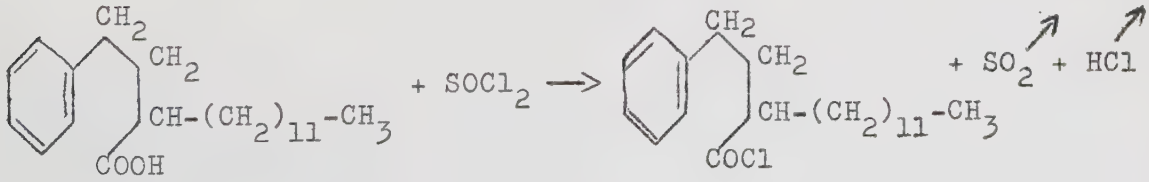
Principe de la séparation : l'acide est transformé en savon de potasse soluble dans l'alcool; le corps neutre est séparé avec de l' heptane.

Mode opératoire : la substance est introduite dans un bécher et est additionnée de potasse alcoolique à 70 % jusqu'à ce qu'on obtienne un virage à la phénolphtaléine. On transvase le mélange dans un décanteur avec de l'heptane et de l'alcool à 70 %. La concentration en alcool ne doit pas dépasser 70 % pour éviter une miscibilité entre l'alcool et l'heptane. Dans les conditions utilisées, le diester n'est pas attaqué et on sépare la couche heptane contenant le diester. La couche alcoolique est lavée avec de l'heptane et la couche heptane avec de l'alcool à 70 %. La couche heptane est séchée sur Na_2SO_4 anhydre. Après avoir chassé le solvant, on récupère le diester non saponifié. On ajoute à la couche alcoolique de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. L'acide 2-lauryl 4-phényl butyrique est libéré de son sel de potassium. Il est extrait à l'éther de pétrole. Après lavage à l'eau pour éliminer complètement HCl de la couche éther de pétrole, on sèche sur Na_2SO_4 anhydre. On chasse l'éther de pétrole. Le résidu obtenu est l'acide 2-lauryl 4 phényl butyrique.

La détermination du poids moléculaire avec le produit purifié a donné 328 (valeur théorique 332).

5) Préparation du chlorure d'acide

Pour la préparation du chlorure d'acide, nous avons choisi, parmi les agents de chloruration, le chlorure de thionyle à cause de son élimination facile après la réaction. L'acide 2-lauryl 4-phényl butyrique est traitépar le chlorure de thionyle.

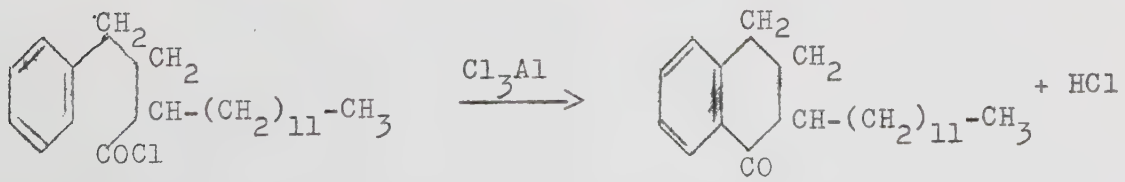


On obtient le chlorure d'acide correspondant; les produits secondaires de la réaction, SO_2, HCl et l'excès de chlorure de thionyle, sont facilement éliminés après la réaction. Le chlorure de thionyle utilisé a été préalablement redistillé sur huile de colza pour éliminer les impuretés sulfurées qu'il pouvait contenir (point ébullition 78,8 °C).

Dans un ballon de 500 cc avec réfrigérant à reflux et puits thermométrique, on place 55 g d'acide 2-lauryl 4-phényl butyrique et ajoute 22 g de chlorure de thionyle (ce qui représente un excès de 10 %). Le ballon est ensuite chauffé jusqu'à l'ébullition du chlorure de thionyle. Pendant le chauffage, on observe un dégagement important de HCl et de SO_2. On maintient la température jusqu'au moment où le dégagement diminue fortement, ce qui nécessite deux heures de chauffage. Le contenu du ballon est ensuite soumis au vide de la trompe à eau pour éliminer les traces de HCl, SO_2 et l'excès de $SOCl_2$ qui pourraient rester dans le produit. Le chlorure de l'acide 2-lauryl 4-phényl butyrique est conservé dans le ballon dans lequel on procède ensuite à la cyclisation.

6) Préparation de la lauryl tétralone par cyclisation du chlorure d'acide

La cyclisation a été réalisée en utilisant la méthode de FRIEDEL et CRAFTS. Le chlorure de l'acide 2-lauryl 4-phényl butyrique a été traité par le chlorure d'aluminium anhydre ($AlCl_3$) en milieu sulfocarbonique.



Mode opératoire :

Dans le ballon contenant le chlorure d'acide, on introduit 150 cc de sulfure de carbone préalablement distillé sur huile de colza pour éliminer les impuretés sulfurées (point éb. CS_2 = 46,3 °C). Après avoir muni le ballon d'un réfrigérant à reflux, on introduit par une tubulure latérale 35 g de $AlCl_3$ anhydre et pulvérisé au mortier, ce qui correspond à 1,5 mole de $AlCl_3$ pour une mole de chlorure d'acide. L'introduction de $AlCl_3$ doit se faire par petites portions. Pour éviter l'influence néfaste de l'humidité sur le chlorure d'aluminium, le réfrigérant est muni d'un tube à chlorure de calcium. L'addition de $AlCl_3$ terminée, on abandonne au repos pendant 1 heure et termine la réaction en chauffant une heure à reflux.

Pour décomposer le complexe formé et détruire le chlorure d'aluminium en excès, on verse avec précaution le contenu du ballon dans un bécher contenant de l'eau fortement chlorhydrique et de la glace. L'acide chlorhydrique a pour but de dissoudre l'alumine formée. La solution sulfocarbonique qui surnage est ensuite décantée et lavée à l'eau. Pour faciliter les lavages, on peut utiliser l'heptane ou l'hexane comme solvant. Après séchage de la solution organique sur SO_4Na_2 anhydre, on chasse le sulfure de carbone, l'hexane, et distille le résidu sous vide.

Point d'ébullition sous 0,5 mm Hg : 185 °C

Rendement : 52 %

Poids de cétone : 30 g

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	84,73	84,07
Teneur en hydrogène, %	11	10,82

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,492

7) Réduction de la lauryl tétralone

La lauryl tétralone a été réduite par la méthode de CLEMMENSEN (62). Celle-ci permet de réduire les aldéhydes aliphatiques et aromatiques, les cétones aliphatiques et alicycliques, les cétones aliphatiques-aromatiques, les acides cétoniques et leurs esters α, β, γ, δ, les combinaisons carbonylées α β non saturées, comme par exemple la réduction de $-CH=CH-\overset{|}{C}=O$ en $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, mais il est possible que seule la double liaison ou le groupe carbonyle soit réduit.

Les conditions normales de la réaction sont :

- L'utilisation d'acide chlorhydrique d'une concentration de 20 à 40 % (dans certains cas, par exemple pour les cétones sensibles aux acides, on utilise un acide à 5 %).

- Le zinc employé est amalgamé avec une solution de sublimé ($HgCl_2$) d'une concentration de 5 à 10 %. On laisse le métal en contact pendant une heure avec la solution de sublimé et sépare ensuite l'excès de solution par décantation. Si l'on veut avoir un réducteur très actif, on peut utiliser de la poudre de zinc traitée au préalable par de l'acide chlorhydrique concentré.

- Après avoir ajouté la cétone, on chauffe au moins 10 heures au réfrigérant à reflux (pour des cétones sensibles aux acides, on laisse reposer à température ambiante pendant plusieurs jours).

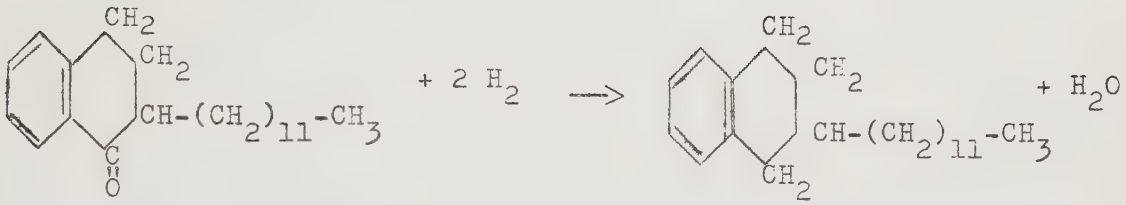
- Pour obtenir une bonne réduction, il est nécessaire que la substance soit liquide à la température de la réduction et qu'elle soit également un peu soluble dans l'eau. Pour augmenter la solubilité dans l'eau, on peut faire des additions d'alcool, d'acide acétique ou de dioxane, mais on doit également se méfier d'une

trop grande solubilité qui peut être la cause de la formation de produits résineux enrobant le zinc et le rendant inactif. Dans ce cas, on ajoute du toluène qui diminue la solubilité de la substance dans la phase aqueuse et maintient les résines en dissolution.

Malgré toutes ces précautions, il peut arriver que le rendement de la réduction soit mauvais et que l'on soit en présence d'un mélange d'hydrocarbures et de cétones. Nous avons alors prévu la séparation des hydrocarbures et des cétones non transformés à l'aide de dérivés caractéristiques. Nous avons vérifié la méthode suivante sur des mélanges synthétiques. Elle consiste à traiter le mélange en solution alcoolique avec 1,5 à 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 4,5 à 6 moles de KOH. Après un chauffage de 2 h. au bain-marie, on chasse l'alcool. Au résidu d'évaporation on ajoute de l'eau acidulée et épuise à l'éther. Les hydrocarbures et les cétones passent dans l'éther; on épuise la solution éthérée plusieurs fois avec de la soude à 20 % et termine, vu la faible acidité des cétoximes, par un épuisement avec de la soude à 40 %.

En étudiant les modifications de la méthode de CLEMMENSEN, nous avons constaté que nous pouvions éviter la séparation des cétones à l'aide de dérivés. En appliquant la réduction modifiée par MIKESKA, SMITH et LIBER (63), les résultats obtenus sont satisfaisants. La modification apportée à la méthode originale consiste à introduire, pendant toute la durée de l'opération, un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Celui-ci a pour but de maintenir constante la concentration en acide du milieu réducteur.

Mode opératoire :



Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, d'un puits thermométrique et d'un tube d'introduction descendant au fond du ballon, on introduit 30 g de lauryltétralone, 450 cc de toluène, 150 g de copeaux de zinc amalgamé et 100 à 120 cc d'acide chlorhydrique à 40 % (densité 1,18). Le contenu du ballon est porté à l'ébullition au moyen d'une calotte chauffante. Pendant l'opération on fait passer dans le liquide un courant de gaz chlorhydrique qui est produit par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. La réduction est arrêtée lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé c'est-à-dire que tout le zinc a disparu, ce qui demande 24 h. de chauffage. Le mercure restant dans le ballon est séparé ainsi que la couche aqueuse par décantation. La couche organique est lavée ensuite à l'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique. On sèche sur sulfate de sodium anhydre, chasse le toluène et distille le résidu obtenu dans le vide.

Point d'ébullition sous 0,5 mm Hg : 170 °C

Rendement : 77 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	88,19	88
Teneur en hydrogène, %	11,61	12

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,502

Poids moléculaire trouvé : 296

" " calculé : 300

Réfraction moléculaire

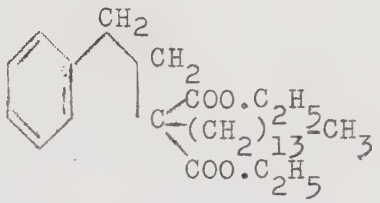
Théorique :	97,888
Expérimentale :	98,370

Par des méthodes analogues, nous avons préparé les combinaisons suivantes.

B) Préparation de la myristyl tétraline

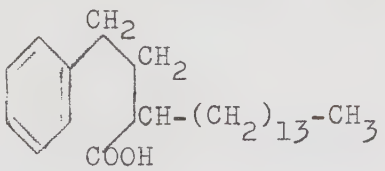
La myristyl tétraline a été préparée à partir du myristyl malonate d'éthyle et de bromure de phényl éthyle. Nous avons obtenu successivement :

1) Phényl éthyl myristyl malonate d'éthyle :



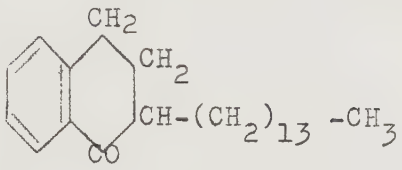
Point d'ébullition sous 0,6 mm Hg :	225 °C
Rendement :	62 %
Indice de réfraction n_D^{20} :	1,471

2) Acide 2-myristyl 4-phénylbutyrique :



Point d'ébullition sous 0,6 mm Hg :	200 °C
Ce corps est cristallisé; point de fusion	45 °C
Poids moléculaire trouvé :	372
" " calculé :	360

3) Myristyl tétralone :



Point d'ébullition sous 0,4 mm Hg : 193 °C

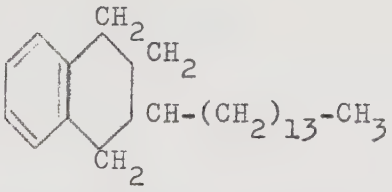
Rendement : 66 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	84,37	84,21
Teneur en hydrogène, %	11,27	11,11

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,505

4) 3-myristyl tétraline :



Point d'ébullition sous 0,6 mm Hg : 203 °C

Rendement : 83 %

La myristyl tétraline est solide. La première analyse élémentaire nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	87,24	87,8
Teneur en hydrogène, %	12,44	12,19

Ces résultats n'étant pas satisfaisants (écart sur le carbone supérieur à 0,6 %), nous avons recristallisé le produit dans l'éther de pétrole et nous avons obtenu, à la deuxième analyse élémentaire :

Teneur en carbone, %	87,66
Teneur en hydrogène, %	12,09
Point de fusion :	30 °C
Poids moléculaire trouvé :	320
" " calculé :	328
Réfraction moléculaire	
Théorique :	107,227
Expérimentale :	108,01
Indice de réfraction n_D^{35} :	1,492

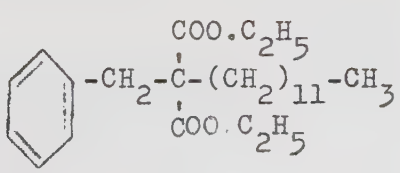
C) Préparation du lauryl indane

Le lauryl indane a été préparé à partir du lauryl malonate d'éthyle et du chlorure de benzyle.

Le chlorure de benzyle du commerce a été séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé avant d'être utilisé. Nous avons conservé la fraction passant à 63 °C sous 12 mm Hg.

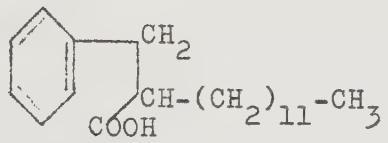
Nous avons obtenu successivement :

1) Benzyl lauryl malonate d'éthyle :



Point d'ébullition sous 0,4 mm Hg : 215 °C
Rendement : 77 %
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,479

2) Acide 2-lauryl 3-phényl propionique :

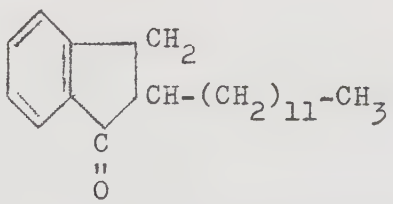


Point d'ébullition sous 0,6 mm Hg : 200 °C
Rendement : 82 %
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,487

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	79,63	79,24
Teneur en hydrogène, %	10,85	10,69

3) Lauryl indanone

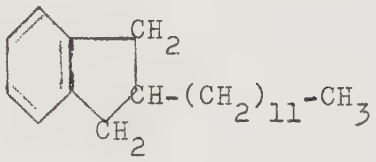


Point d'ébullition sous 0,6 mm Hg : 182,5 °C
Ce corps est cristallisé; point de fusion 41 °C
Rendement : 31 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	83,87	84
Teneur en hydrogène, %	10,55	10,66

4) Lauryl indane



Point d'ébullition sous 0,3 mm Hg : 167 °C

Rendement : 81 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	87,98	88,11
Teneur en hydrogène, %	12,10	11,88

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,496

Poids moléculaire trouvé : 291

" " calculé : 286

Réfraction moléculaire

Théorique : 93,372

Expérimentale : 93,087

Afin de comparer les méthodes de réduction, la laurylindanone a été réduite par la méthode de KISHNER-WOLFF. Certains auteurs, comme par exemple SOFFER et SHARK (64) considèrent cette méthode comme une amélioration de la méthode de CLEMMENSEN. Il existe plusieurs modes opératoires pour la méthode de KISHNER (65). Le mode opératoire de LUCK (66) consiste à mélanger la substance carbonylée avec de l'hydrate d'hydrazine. On chauffe au moins ½ h. pour former les hydrazones. Après avoir refroidi, on ajoute KOH solide en telle quantité que pour les cétones aromatiques il résulte une solution de KOH à 90 %, pour les aldéhydes aromatiques à 80 %. On élève la température à 160-200 °C. Il

se produit un fort dégagement d'azote. Le produit obtenu peut être distillé ou séparé par épuisement à l'éther après avoir acidulé la solution. Dans ce mode opératoire, on peut travailler en récipient ouvert et la réduction est rapide. D'après l'auteur, la durée totale de l'opération est de 1 à 3 heures.

SOFFER et SHARK mélangent la cétone et l'hydrate d'hydrazine. Ils additionnent une solution de sodium dans l'éthylène glycol et chauffent pendant 5 heures à 180-190 °C à l'aide d'un bain d'air dans un récipient protégé de l'humidité par une garde de Cl_2Ca et de chaux sodée.

HUANG-MINLON (67) ajoutent à la substance de l'hydrate d'hydrazine à 85 %, une solution de NaOH ou KOH dans du di- ou triéthylène-glycol et chauffent de telle façon que pendant une heure ils distillent suffisamment d'eau et d'hydrate d'hydrazine en excès pour que la température monte de 180 à 200°. Ils maintiennent cette température 3 à 4 heures.

Mode opératoire :

Le mode opératoire utilisé est celui décrit par SOFFER et SHARCK. Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 13 g de lauryl indanone et 10 g d'hydrate d'hydrazine à 100 % et ajoute une solution de 32 g de sodium dans 400 cc de diéthylène glycol. L'appareil est protégé de l'humidité par un tube à chlorure de calcium. Après avoir chauffé à reflux pendant 5 heures, le contenu du ballon est dilué avec de l'eau et extrait avec de l'éther de pétrole; l'extrait est séché sur Na_2SO_4 anhydre. On chasse le solvant et obtient l'hydrocarbure brut que l'on distille sous vide.

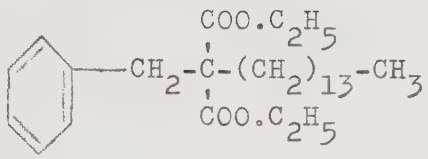
Les résultats obtenus par la méthode de KISHNER-WOLFF ne se sont pas montrés supérieurs à ceux obtenus par la méthode de CLEMMENSEN. De plus, nous avons trouvé que la méthode de KISHNER-WOLFF, qui nécessite l'emploi de sodium et d'éthylène glycol sec, très sensible à l'humidité de l'air ambiant, est moins facile à utiliser que la méthode de CLEMMENSEN. Pour cette raison, nous avons choisi la méthode de CLEMMENSEN pour réaliser toutes les opérations de réduction de notre travail.

D) Préparation du myristyl indane

Le myristyl indane a été préparé à partir du myristyl malonate d'éthyle et de chlorure de benzyle.

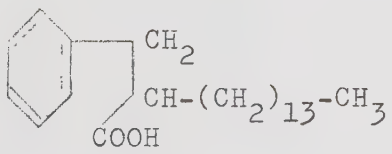
Nous avons obtenu successivement :

1) Benzyl myristyl malonate d'éthyle :



Point d'ébullition sous 0,5 mm Hg : 210 °C
Rendement : 61 %
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,475

2) Acide myristyl-2 phényl-3 propionique



Point d'ébullition sous 0,5 mm Hg : 205 °C

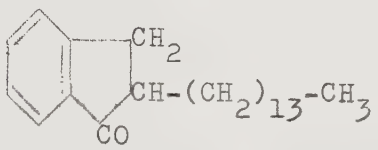
Rendement : 22 %

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,482

Poids moléculaire trouvé : 357

" " calculé : 346

3) Myristyl indanone :



Point d'ébullition sous 0,3 mm Hg : 190 °C

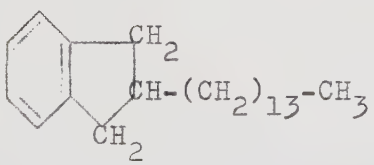
Le produit est cristallisé;
point de fusion : 56 °C

Rendement : 74 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	83,74	84,14
Teneur en hydrogène, %	10,26	10,97

4) Myristyl indane



Point d'ébullition sous 0,4 mm Hg : 175 °C

Le produit est solide et a été recristallisé dans l'éther de pétrole; point de fusion : 28 °C

Rendement : 80 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	88,11	87,89
Teneur en hydrogène, %	11,92	12,10

Poids moléculaire trouvé : 310

" " calculé : 314

Réfraction moléculaire théorique 102,608

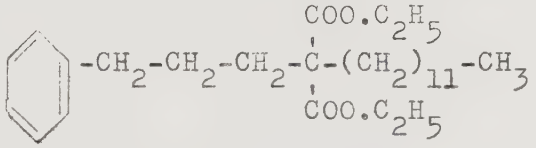
" " expérimentale 103,285

Indice de réfraction n_D^{35} : 1,488

E) Préparation du phène 4 laurylcycloheptane (x)

Ce corps a été préparé à partir de lauryl malonate d'éthyle et de bromure de phénylpropyle. Nous avons obtenu successivement :

1) Phényl propyl lauryl malonate d'éthyle



Point d'ébullition sous 0,5 mm Hg : 230 °C

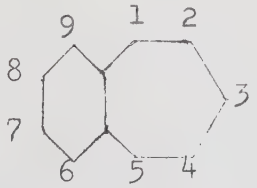
Rendement : 66 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	75,93	75,33
Teneur en hydrogène, %	10,39	10,31

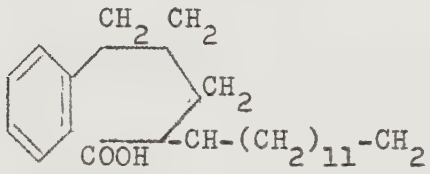
Indice de réfraction n_D^{20} : 1,478

(x) Le nom phène cycloheptane a été choisi d'après les travaux de KIPPING et HUNTER (J. Soc., 79, 602, 1901 et 83, 246, 1903) et de DIECKMANN (Ber., 32, 2227, 1899). Les combinaisons dont la molécule contient un double cycle condensé se composant d'un noyau benzénique avec un cycle en 7 accolé, contenant le squelette :



sont appelées phène heptaméthylènes.

2) Acide lauryl-2 phényl-5 pentanoïque :



Point d'ébullition sous 0,6 mm Hg : 220 °C

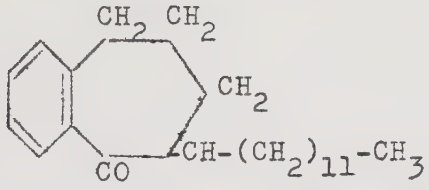
Ce corps est cristallisé;
point de fusion : 45 °C

Rendement : 41 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	80,09	79,76
Teneur en hydrogène, %	10,93	10,98

3) Phène 4 lauryl cycloheptanone :



Point d'ébullition sous 0,4 mm Hg : 185 °C

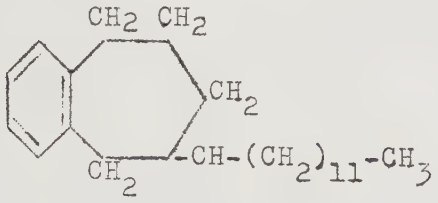
Rendement : 84 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	83,05	84,14
Teneur en hydrogène, %	10,79	10,97

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,505-

4) Phène 4 lauryl cycloheptane



Point d'ébullition sous 0,5 mm Hg : 178 °C

Rendement : 83 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	87,20	87,89
Teneur en hydrogène, %	11,63	12,1

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,504

Poids moléculaire trouvé : 308

" " calculé : 314

Réfraction moléculaire

Théorique : 102,608

Expérimentale : 103,941

L'analyse élémentaire de ce corps n'ayant pas donné un résultat suffisamment précis, nous avons supposé que la réduction de la cétone en hydrocarbure a été incomplète et qu'il reste dans le produit final de la phène 4 lauryl cycloheptanone non réduite.

Pour purifier l'hydrocarbure afin d'éliminer la cétone considérée comme impureté, nous avons utilisé la méthode de chromatographie par adsorption. La découverte de la chromatographie revient au botaniste russe TSWETT qui décrivait, dès 1903,

la séparation des constituants d'extraits végétaux par percolation sur une colonne d'adsorbant; plus tard, KUHM et LEDERER développèrent son emploi au laboratoire comme méthode d'analyse et comme méthode de purification.

Principe de la méthode :

Le principe de la méthode réside en la percolation de la solution d'une substance sur une matière poreuse et divisée; il se produit alors des échanges répétés entre phases et les constituants de la phase mobile se séparent par suite de la différence de leur vitesse de migration. Dans la chromatographie par adsorption qui est surtout utilisée pour la séparation de corps en solution, le partage entre phases fixe et mobile est basé sur la différence d'adsorption des constituants de phase mobile sur la phase fixe. L'ordre dans lequel se fait l'adsorption dépend de la nature du solvant et de la phase fixe employés. D'une manière générale, on peut dire que l'adsorption se fait dans l'ordre suivant : acides, bases, alcools, thio-alcools, aldéhydes, cétones, dérivés halogénés, carbures non saturés, carbures saturés. Les produits adsorbés peuvent être récupérés au fur et à mesure qu'ils quittent la colonne par le procédé inverse de l'adsorption : l'élution. Le chois d'un solvant approprié facilitera l'élution en augmentant la vitesse de migration des produits adsorbés.

Mode opératoire :

Phase fixe : alumine Merck pour chromatographie, préalablement séchée à l'étuve.

Solvant : éther de pétrole.

Une colonne de deux centimètres de diamètre intérieur et de 60 cm de longueur, fermée à une extrémité par un robinet

rodé et munie d'une plaque en verre fritté, est remplie d'éther de pétrole. A la partie supérieure, on introduit 150 g d'alumine de telle sorte que l'alumine soit toujours recouverte d'une faible couche d'éther de pétrole. Au moyen d'une ampoule à brome, on introduit ensuite 5 g de phène 4 lauryl cycloheptane à purifier et on laisse s'écouler par l'ampoule à brome de l'éther de pétrole. On recueille le liquide sortant au bas de la colonne par fraction de 100 cc. Sur chaque fraction, on évapore l'éther de pétrole et pèse le résidu.

Fraction 1, résidu d'évaporation :	0
Fraction 2 " "	3,9
Fraction 3 " "	0,4
Fraction 4 " "	0,05
Fraction 5 " "	0
	= 4,35 g

Poids de produit adsorbé : 5 g - 4,35 g = 0,65 g

Rendement sur la chromatographie : 87 %

Analyse élémentaire après traitement sur alumine :
(calculé pour $C_{23}H_{38}$)

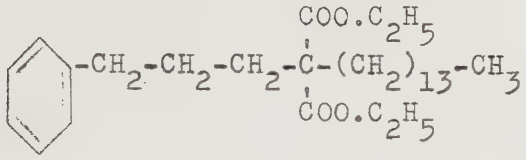
	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	87,80	87,89
Teneur en hydrogène, %	11,87	12,1

L'élution de l'impureté a été réalisée en utilisant de l'éther de pétrole contenant 10 % de méthanol.

F) Préparation du phène 4 myristyl cycloheptane

Ce corps a été préparé à partir de myristyl malonate d'éthyle et de bromure de phényl propyle. Nous avons obtenu successivement.

1) Phényl propyl myristyl malonate d'éthyle :

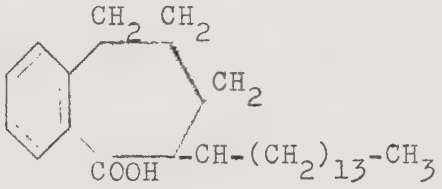


Point d'ébullition sous 0,4 mm Hg : 235 °C

Rendement : 63 %

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,476

2) Acide 2 myristyl 5 phényl pentanoïque :



Point d'ébullition sous 0,4 mm Hg : 216 °C

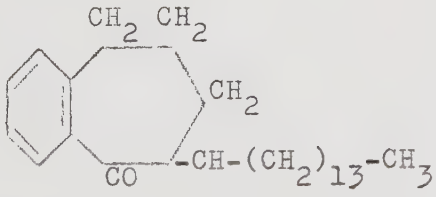
Rendement : 48 %

Ce corps est cristallisé.

Poids moléculaire trouvé : 382

" " calculé : 374

3) Phène 4 myristyl cycloheptanone :



Point d'ébullition sous 0,4 mm Hg : 197 °C

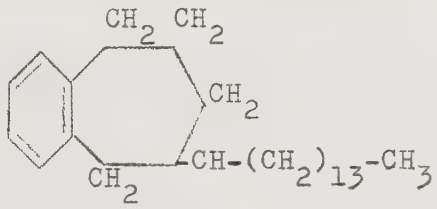
Rendement : 63 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	84,45	84,26
Teneur en hydrogène, %	11,33	11,23

Indice de réfraction n_D^{20} : 1,502

4) Phène 4 myristyl cycloheptane :



Point d'ébullition sous 0,8 mm Hg : 203 °C

Ce corps est cristallisé; point de fusion 32 °C

Rendement : 83 %

Analyse élémentaire :

	Trouvé	Calculé
Teneur en carbone, %	87,71	87,71
Teneur en hydrogène, %	12,12	12,28

Poids moléculaire trouvé : 337

" " théorique : 342

Réfraction moléculaire :

Théorique : 111,867

Expérimentale : 112,743

Indice de réfraction n_D^{35} : 1,495

IV) EXAMEN DES PRODUITS PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

A) Rappel de la théorie infra-rouge

Les molécules possèdent une énergie interne :

E = E translation + E rotation + E vibration + E électronique;

les trois dernières étant quantifiées, elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes.

L'énergie de vibration est donnée par la formule :

$$E_v = h \Sigma (v + a)\omega$$

v : nombre quantique de vibrations, peut prendre les valeurs entières 0, 1, 2 ... Chaque valeur de v définit un état de vibration de la molécule,

$E_1 = h \Sigma (0 + a)\ \omega$ pour v = 0

$E_2 = h \Sigma (1 + a)\ \omega$ pour v = 1

le passage de l'état d'énergie E à l'état E_2 se faisant par absorption de la quantité d'énergie.

$$E_2 - E_1 = h (1 + a)\omega - h (0 + a)\omega = h \omega$$

Si un photon d'énergie h ν frappe une molécule et que cette énergie égale $E_2 - E_1 = h\omega$, c'est-à-dire si la fréquence lumineuse ν égale la fréquence mécanique de vibration ω, il y aura absorption de cette quantité d'énergie lumineuse h ν . On aura ainsi une bande d'absorption dite fondamentale. Il y aura également absorption lumineuse si :

$$\nu = 2\omega, 3\omega, 4\omega \quad ...$$

c'est-à-dire pour les fréquences lumineuses multiples de la fréquence mécanique; les bandes sont dites harmoniques.

Les absorptions fondamentales et harmoniques se combinent entre elles et donnent lieu à des bandes dites de combinaison.

Les fréquences de vibrations moléculaires fondamentales s'étendent approximativement dans une gamme de nombre d'ondes de 700 à 10 000 cm-1 couvrant une partie de la région dite "infra-rouge" de l'énergie lumineuse. Ce domaine de fréquences est communément appelé infra-rouge moyen.

B) Principe de l'analyse par spectrométrie infra-rouge

1) Analyse qualitative :

Supposons une molécule complexe possédant plusieurs groupements fonctionnels. Cette molécule possède des fréquences fondamentales de vibrations associées à des groupements fonctionnels particuliers ou à une combinaison d'atomes. Le système vibrant est ainsi déterminé par sa masse réduite μ d'une part, une constante de force, k, caractérisant la liaison entre les différentes parties du système, d'autre part. La fréquence mécanique de vibration d'un tel système est donné par :

$$\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

le système étant considéré comme un oscillateur harmonique, ce qui n'est qu'une première approximation. Nous avons ainsi la possibilité de reconnaître un groupement fonctionnel par ses fréquences propres de vibration.

2) Analyse quantitative :

Suivant la loi de Beer-Lambert, il existe entre l'intensité lumineuse incidente, Io, et transmise, I, l'épaisseur de la cellule utilisée, l, et la concentration, c, la relation suivante :

$$I = Io e^{-kcl}$$

k caractérisant le produit étudié à la fréquence d'absorption considérée.

Cette loi est utilisée sous la forme :

$$D = \log \frac{Io}{I} = kcl$$

D est appelé densité optique.

A chaque fréquence d'absorption on admet la propriété additive de la densité optique ce qui nous permet, en résolvant le système d'équations à n inconnues, de connaître la constitution d'un mélange de n constituants.

$$D_i = \sum_{n=1}^{n} k_{ij} c_j l$$

C) Appareillage : spectromètre infra-rouge

Tout appareil infra-rouge comprend :

- une source de rayonnement : globar
  nernst

- un système dispersif monochromateur à prisme d'halogénure alcalin ou à réseaux et un système complexe de miroirs faisant converger le faisceau sur un détecteur d'énergie.

- Le détecteur est le plus souvent un thermocouple recevant le faisceau modulé par un miroir tournant.

- Le signal reçu par le détecteur est amplifié et enregistré par une plume se déplaçant sur un papier gradué.

- La cellule à échantillon est faite de deux plaques d'halogénure alcalin et d'un intercalaire d'épaisseur variable.

L'appareil utilisé pour le présent travail est un Perkin-Elmer 221 à optique : chlorure de sodium et réseau. C'est un spectromètre à double faisceaux, le rayonnement est séparé en un faisceau de référence et un faisceau échantillon. Ceci a de nombreux avantages. Il permet d'éliminer les absorptions dues :

- aux constituants de l'atmosphère tels que la vapeur d'eau et le gaz carbonique (la vapeur d'eau en particulier peut masquer la région de 3 500 cm-1, 1 600 cm-1 et 1 100 cm-1).

- aux plaques de l'halogénure alcalin des cellules.

- au solvant, éventuellement quand le produit à analyser a été mis en solution.

- au bromure de potassium dans l'analyse de solides à l'état de poudre.

D) Application à l'étude d'une structure

En appliquant la formule :

$$\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

on observe que pour un même mode de vibration, la vibration de valence par exemple, on aura successivement, en enregistrant de 4 000 cm-1 à 700 cm-1, les bandes d'absorption de groupements fonctionnels dont la masse réduite croît et dont les constantes de temps diminuent. Ainsi pour un hydrocarbure :

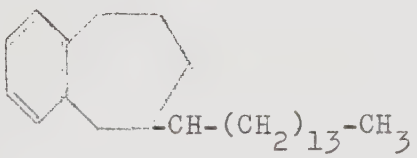
- la région d'absorption centrée à 3 000 cm-1 caractérise les vibrations de valence C-H.
- celle de 2 260 cm-1 à 2 100 cm-1, les vibrations de valence C≡C.
- celle de 1 680 à 1 600 cm-1, les vibrations de valence C=C.
- à partir de 1 300 cm-1, les vibrations de valence C-C.

En détaillant la région d'absorption 3 000 cm-1, on différencie les groupements ≡C-H, =C-H, -C-H, des CH_2, et C-H des CH_3, l'environnement électronique contribuant à la fréquence d'absorption.

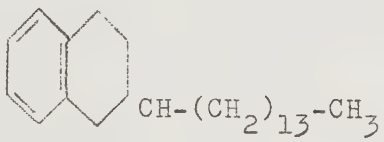
Examinons maintenant la structure des produits étudiés.

3 solides :

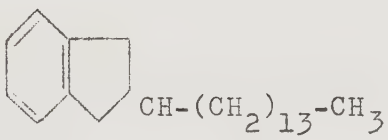
Le phène 4 myristyl cycloheptane (spectre n° 6)



La myristyl tétraline (spectre n° 5)

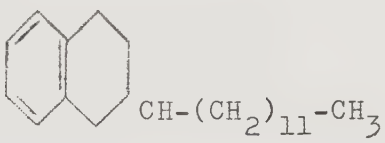


Le myristyl indane (spectre n° 4)

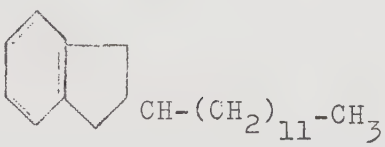


3 liquides :

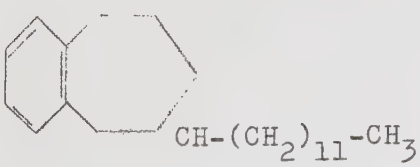
La lauryl tétraline (spectre n° 2)



Le lauryl indane (spectre n° 1) :



Le phène 4 laurylcycloheptane (spectre n° 3)



Les solides ont été dissous dans le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Les liquides ont été examinés purs ou dissous également dans ces deux solvants.

Spectre de la myristyl tétraline -

Région de 3 000 cm-1

- vibration de valence =C-H antisymétrique 3 070 cm-1
  symétrique 3 024 cm-1

- vibration de valence C-H des groupements CH_2 et CH_3 entre 2 950 cm-1 et 2 850 cm-1 (ces bandes sont trop intenses pour être suffisamment résolues).

Région de 2 500 cm-1

Absorption due au solvant CS_2

Bandes harmoniques de vibration de valence C-S.

Région de 1 800 à 1 700 cm-1

Bandes faibles à 1 735 et 1 710 cm-1 : ce sont les bandes de combinaisons dont le nombre et la position sont en général caractéristiques du type de substitution du noyau benzénique.

Région de 1 600 cm-1

Cette région est marquée par les absorptions des solvants. Cependant, sur le spectre de la lauryl tétraline, nous observons trois bandes correspondant aux vibrations de valence C=C du noyau aromatique. Ce sont les absorptions à 1 605 cm-1, 1 585 cm-1, 1 497 cm-1.

Région de 1 500 à 1 300 cm-1

Cette gamme de fréquences correspond aux vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3, ce dernier en particulier donne une bande d'absorption caractéristique et stable quand le CH_3 est relié directement à un autre carbone : c'est la bande de vibration antisymétrique de déformation entre 1 390 et 1 370 cm-1. Le groupement CH tertiaire présente une bande caractéristique également, mais d'intensité faible, vers 1 350 cm-1.

Région de 1 350 à 1 050 cm-1

Cette région est peu intéressante du point de vue structural pour l'étude des hydrocarbures. En effet, ce sont les vibrations, dites du squelette, c'est-à-dire ne faisant intervenir que les atomes de carbone qui ont leurs fréquences d'absorption dans ce domaine spectral. De plus, ces absorptions sont, en général, de faible intensité. De nombreuses bandes et combinaisons interfèrent.

Région de 1 050 à 700 cm-1

Ici s'ajoutent les vibrations de déformation des atomes d'hydrogène par rapport à l'atome de carbone adjacent, dans le plan de la molécule d'une part, et perpendiculairement au plan de la molécule d'autre part, ainsi que les vibrations des noyaux saturés.

Dans le spectre étudié, nous observons ainsi la bande de moyenne intensité à 950 cm-1 caractérisant le noyau cyclohexyle et la bande de forte intensité à 745 cm-1 due à la substitution de type ortho du noyau benzénique. Cette bande

intense se retrouve dans les 6 produits étudiés, avec un déplacement vers 755 cm-1 dans les deux composés comportant un noyau cycloheptyle. Il faut noter également que la chaîne hydrocarbonée $(CH_2)_n$ avec $n \geqslant 4$ absorbe à 720 cm-1. Cette bande se retrouve également dans les 6 spectres.

Nous examinerons plus rapidement les cinq autres spectres en mettant en évidence les différences importantes.

Spectre de la lauryl tétraline -

Ce spectre est très voisin du précédent si on ne tient pas compte des bandes du solvant. Cependant, il faut noter la forte bande à 1 735 - 1 740 cm-1 dont l'intensité nous a paru anormale pour une bande de combinaison. L'examen de spectres de la littérature nous a montré l'existence d'une telle bande dans certains composés tétraliques. La forte intensité doit être due à un phénomène de résonance.

Nous faisons remarquer sur ce spectre les bandes de valence C=C du noyau aromatique 1 605, 1 585 et 1 595 cm-1, absorptions masquées en partie par les solvants sur le spectre de la myristyl tétraline.

Spectres du myristyl indane et du lauryl indane -

Il est intéressant de noter sur ces spectres :

- la position des bandes de valence C=C du noyau aromatique : 1 605 à 1 610 cm-1, 1 590 et 1 475 cm-1. Elles sont légèrement déplacées par rapport aux bandes des composés tétraliques et, comme nous le verrons par la suite, des cycloheptaméthylènes. Ce déplacement doit être dû à la proximité du noyau à 5 carbones,

les tensions de ce noyau perturbant les vibrations C=C aromatiques.

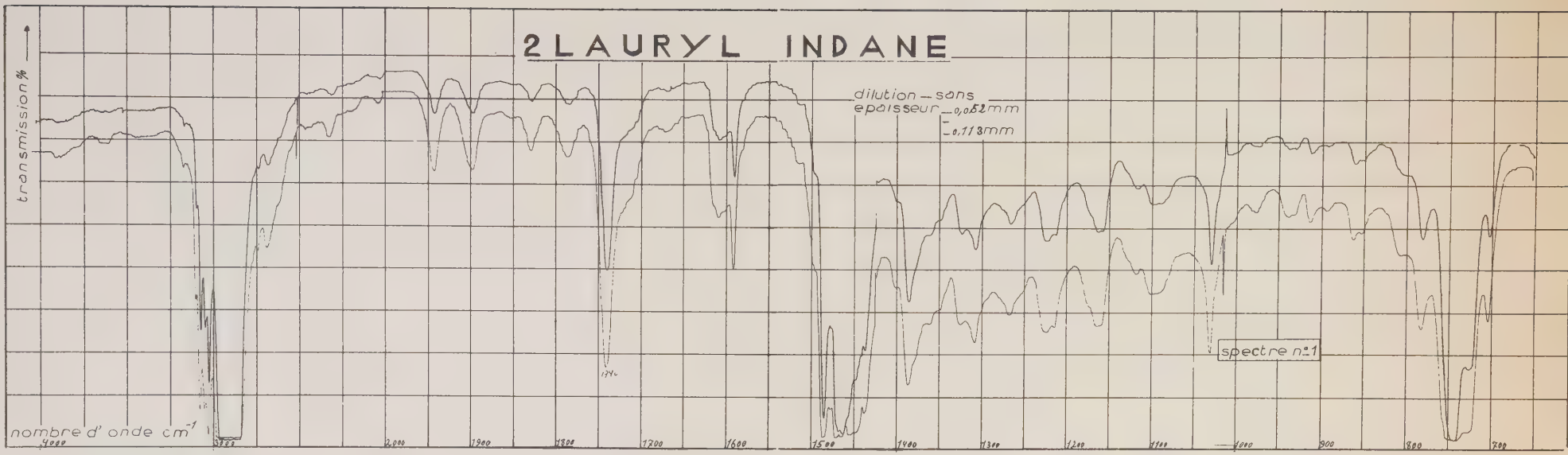
- le noyau cyclopentyle est caractérisé lui-même par la bande de faible intensité à 1 030 cm-1.

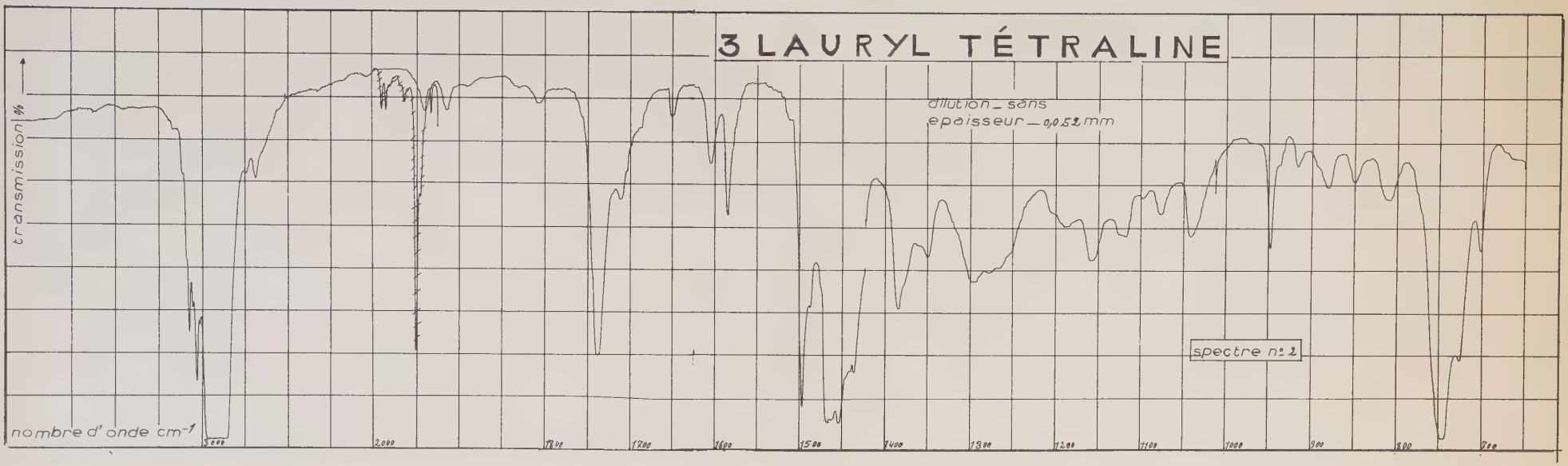
La bande intense à 790 cm-1 dans le spectre du myristyl indane n'a pas pu être expliquée.

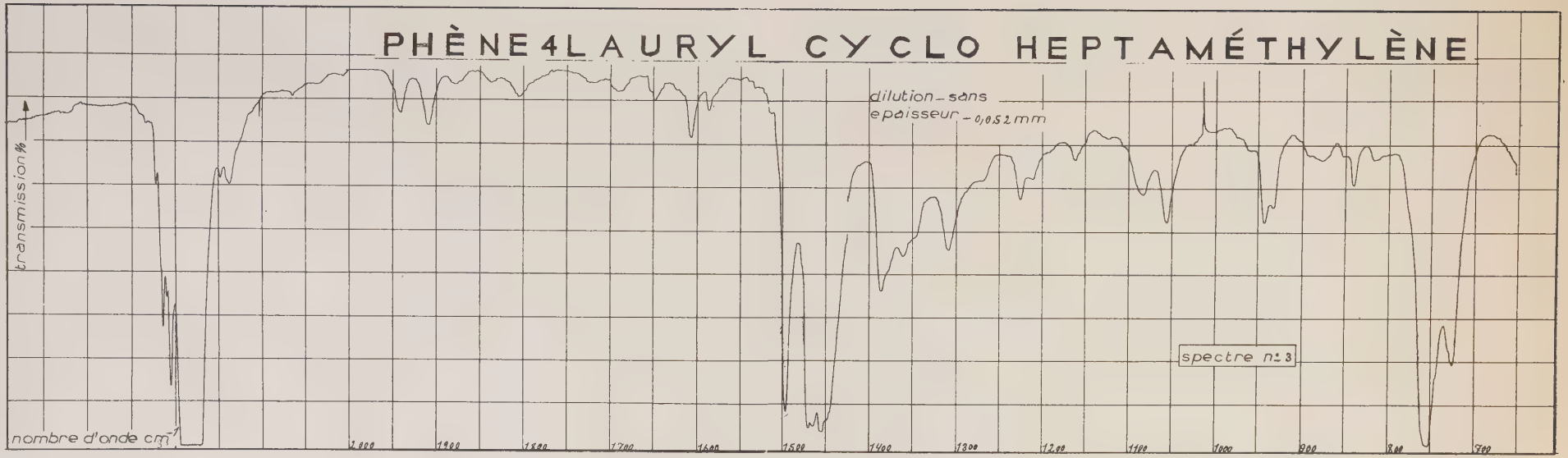
Spectre du phène 4-myristylcycloheptane et du phène 4-laurylcycloheptane -

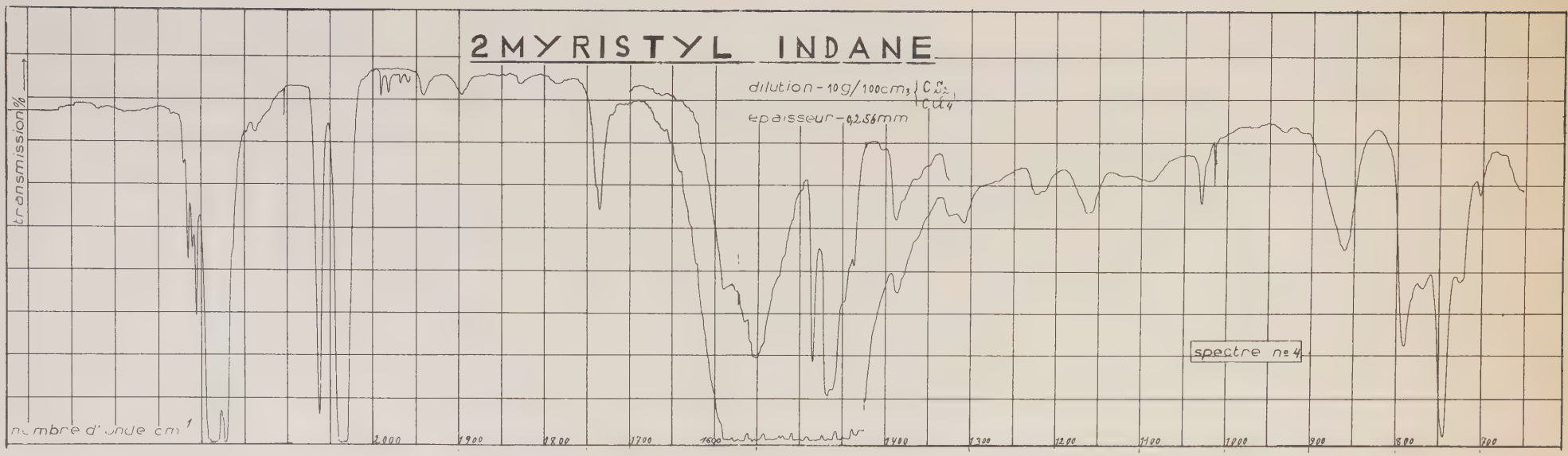
Ces spectres sont assez voisins, sauf en ce qui concerne la région 1 700 - 1 600 cm-1 : forte absorption à 1 735 cm-1.

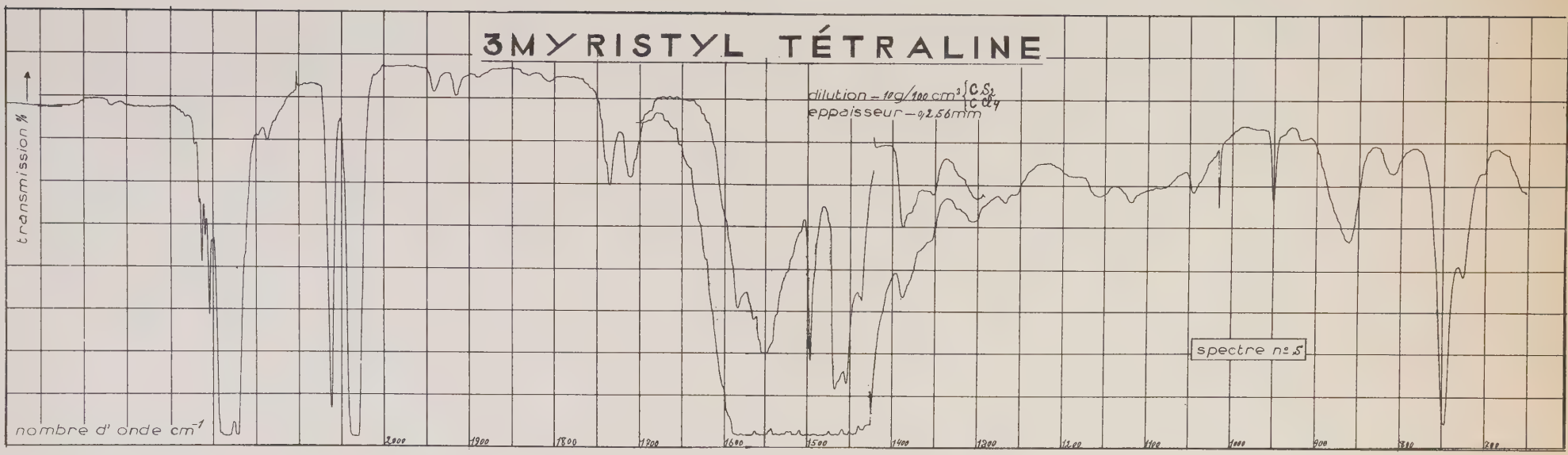
Il faut noter les positions normales des bandes de valence du noyau aromatique, le cycle à 7 atomes de carbone ne présentant plus de tension, comme le noyau à 5 atomes. Le noyau cycloheptyle lui-même ne peut être caractérisé, ses vibrations C-C se confondent avec celles du squelette de la chaîne.

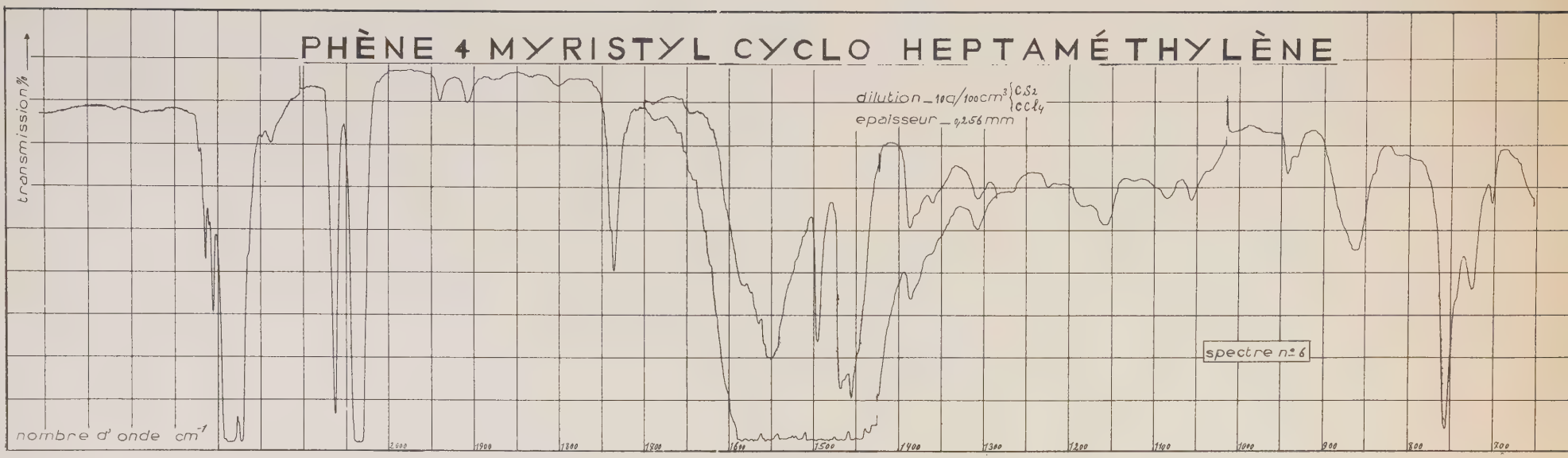

2 LAURYL INDANE
transmission %
dilution — sans
epaisseur — 0,052 mm
— 0,113 mm
spectre n°1
nombre d' onde cm⁻¹
4000
3900
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700


3 LAURYL TÉTRALINE
dilution _ sans
epaisseur _ 0,052 mm
spectre n° 2
transmission %
nombre d' onde cm⁻¹
3000
2000
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700


PHÈNE 4 LAURYL CYCLO HEPTAMÉTHYLÈNE
dilution - sans
epaisseur - 0,052 mm
transmission %
spectre n° 3
nombre d'onde cm⁻¹
2 000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700


2 MYRISTYL INDANE
dilution - 10g/100cm3 { CS2 / CCl4
epaisseur - 0,256mm
transmission %
nombre d'onde cm-1
spectre n° 4
2000
1900
1800
1700
1600
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700


3MYRISTYL TÉTRALINE
dilution = 10g/100 cm³ {CS₂ / CCl₄
epaisseur = 0,256mm
transmission %
nombre d' onde cm⁻¹
spectre n° 5
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700


PHÈNE 4 MYRISTYL CYCLO HEPTAMÉTHYLÈNE
dilution _ 10g/100cm³ {CS2 / CCl4
epaisseur _ 0,256 mm
spectre n.° 6
transmission %
nombre d' onde cm⁻¹
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700

V) ETUDE DE QUELQUES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

ORMANDY et GRAVEN (68) et MARDER (69) ont proposé d'utiliser quelques caractéristiques physiques pour l'étude et la détermination des groupes d'hydrocarbures dans les huiles de graissage. D'autres auteurs, comme FREUND (70), BLACKWORD et RICKLESS (71), MOUGEY (72), EHLERS (73), Mc LUER et FENSKE (74), LARSON et SCHWARDERER (75) ont ajouté encore la viscosité.

A) Viscosité

Avant d'indiquer les résultats nous donnerons d'abord la définition normalisée par l'Association Française de Normalisation, NF T 60-100 du 30/11/1959 utilisée dans l'industrie du pétrole :

"La viscosité d'un liquide est la propriété de ce liquide résultant de la résistance qu'opposent ses molécules à une force tendant à les déplacer par glissement dans son sein. Au sein d'un liquide homogène, dont la masse volumique est supposée constante, les déformations auxquelles ce corps peut être soumis, sont des glissements ou des cisaillements auxquels il oppose une résistance mesurable. Les liquides visqueux sont ceux qui manifestent une résistance F en fonction de la vitesse à laquelle se produisent les glissements imposés et qui s'annulent avec elle. Si au sein d'un tel liquide un élément de surface S glisse sur un plan du même liquide, distant de d x, avec une vitesse relative d v, le gradient de vitesse est conventionnellement égal à : $\frac{d\,v}{d\,x}$. Si le gradient de vitesse est faible, pour que la relation entre ces deux grandeurs soit linéaire, elle s'exprime par l'équation de Newton :

$$\frac{F}{S} = \eta \cdot \frac{d\,v}{d\,x}$$

η étant la viscosité absolue dynamique ou viscosité absolue. A côté de la viscosité absolue, nous distinguons la viscosité absolue cinématique qui est le rapport du coefficient de viscosité absolue dynamique de ce liquide à sa masse volumique.

La viscosité est exprimée en unité du système CGS. L'unité de la viscosité absolue dynamique est le poise (Po). C'est la viscosité absolue dynamique d'un liquide opposant une résistance d'une dyne au glissement dans son plan d'une surface plane d'un cm^2 avec un gradient de vitesse d'un centimètre par seconde et par centimètre. Dans l'industrie, on emploie surtout le centipoise (cPo).

L'unité de la viscosité absolue cinématique est le stoke (Sk). C'est la viscosité absolue cinématique d'un liquide dont la masse volumique est de 1 g/cm^3 et dont la viscosité absolue dynamique est égale à un poise. Dans l'industrie, on utilise les centistokes (cSk).

La mesure de la viscosité se fait à l'aide de tubes capillaires. Le régime capillaire varie avec la vitesse d'écoulement, v. Pour des faibles valeurs de v, les vitesses des molécules sont parallèles entre elles; le régime est dit de POISEUILLE ou laminaire. L'écoulement se fait alors par couches concentriques. Pour des valeurs de v suffisamment élevées, le parallélisme des vitesses des molécules n'est plus réalisé; le régime est dit turbulent. Le passage d'un régime à l'autre se fait pour une valeur d'environ 1 800 du nombre de Reynolds.

$$R = \frac{2\ v\ r}{\eta}$$

R = nombre de Reynolds
v = vitesse d'écoulement du liquide en cm seconde
r = rayon du capillaire en cm
ν = viscosité absolue cinématique en stokes"

Le viscosimètre que nous avons utilisé pour nos mesures est l'appareil Houillon appartenant à la catégorie des viscosimètres à tubes capillaires. Il comprend un bain thermostatique muni d'un régulateur de température, d'un agitateur et d'un thermomètre étalonné. L'appareil est muni de 3 à 4 tubes :

- le tube 1 convient aux produits très fluides
- le tube 2 aux produits de viscosité moyenne
- les tubes 3 et 4 aux produits de viscosité élevée.

Lorsque la quantité d'huile nécessaire a été introduite, on amorce la descente de l'huile, si cela est nécessaire, par un faible courant d'air comprimé. L'huile ayant parcouru quelques millimètres, on coupe le courant d'air et laisse l'huile descendre d'elle-même. On observe le capillaire afin de constater si la colonne d'huile est bien continue et ne contient pas de bulles d'air interposées. On détermine la durée de passage de l'huile entre les repères. Le temps d'écoulement mesuré doit être supérieur à 10 secondes. La viscosité cinématique est donnée par la formule :

$$\nu = K\ t$$

ν = viscosité cinématique absolue
K = constante du tube utilisé
t = temps d'écoulement en secondes

De nombreux expérimentateurs se sont efforcés de relier la viscosité à la structure de la molécule et à la température. Les formules proposées peuvent se classer en deux groupes : les unes empiriques basées sur des résultats expérimentaux en utilisant des relations simples, les autres théoriques déduites de considérations physiques et cinétiques sur la structure des liquides.

GARTENMEISTER (76) avait déjà indiqué en 1890 que dans une série d'homologues, la viscosité était proportionnelle au carré du poids moléculaire.

KOELBL et LUTHER (77) ont repris l'idée de GARTENMEISTER et ont admis pour les différentes familles d'hydrocarbures une relation de la formule suivante :

$$\nu = ac^2 + dc + b$$

ν = viscosité cinématique
c ≙ nombre d'atomes de carbone dans les chaînes latérales.
a, b, d = constantes dépendant de la famille des hydrocarbures considérés et de la température.

Les nombreux travaux qui ont essayé de relier la viscosité à la structure démontrent qu'il est difficile de trouver des relations empiriques valables.

GRUNDBERG (78) déclare "le facteur le plus important de la viscosité est la nature des forces qui existent dans la molécule; les arrangements géométriques ont une certaine influence, mais le rôle prépondérant doit être attribué à la constitution de la molécule, c'est-à-dire à la nature des atomes qui la composent et à

la façon dont ces atomes sont répartis dans la molécule".

Par suite, une étude théorique de la viscosité doit porter d'une part sur la structure des liquides et la nature des forces existant dans les molécules, d'autre part sur la constitution intime de la molécule. Dans l'industrie du pétrole, il est très important de prévoir la viscosité d'un produit à une température donnée. Les variations de la viscosité avec la température sont en relation avec la structure. Il existe un grand nombre de formules qu'EVANS (79) a exposées et critiquées. Parmi les objections qu'on puisse dresser contre celles-ci, il faut mentionner :

1) Si les formules sont exactes pour les carbures fluides, leur exactitude est moins rigoureuse pour les hydrocarbures visqueux.

2) La plupart des relations proposées ont un caractère empirique et renferment deux ou trois constantes arbitraires.

3) Ces constantes n'ont pas encore reçu de signification physico-chimique en relation avec la constitution des hydrocarbures, même lorsque les formules qui les renferment ont une base théorique.

Toutefois l'utilisation de 3 formules a été recommandée :

- la formule de BATSCHINSKI modifiée (80)
- la formule d'ANDRADE et SILVERMANN (81)
- la formule de WALTHER (82).

La formule de BATSCHINSKI est :

$$\nu = \frac{c}{v - w}$$

v = volume spécifique
c et w = constantes

Cette formule est séduisante par sa simplicité et par le fait qu'elle met la viscosité cinématique sous la dépendance du volume spécifique, v, qui, lui aussi, est variable avec la température. Mais cette relation n'est applicable qu'aux carbures peu visqueux.

De nombreux expérimentateurs ont cherché à modifier cette formule pour aboutir à une expression :

$$\nu = B\ (t + c)^{A}$$

$$\text{ou } \log \nu = A \log(t + c) + \log B$$

Sous cette forme, la formule se rapproche de celles de Mac LEOD, SLOTTE et BLACK.

La formule proposée par ANDRADE est :

$$\nu = A\ e^{B/T}$$

ν = viscosité cinématique
A et B = constantes
T = température absolue.

SILVERMANN a introduit un terme de correction K qui représente la force d'attraction à l'intérieur de la molécule. La formule indiquée est la suivante :

$$(\nu - K) = A\ e^{B/T}$$

ν = viscosité cinématique
A, B et K = constantes
T = température absolue.

D'après l'auteur, cette formule représenterait la variation de la viscosité à condition que les constantes soient bien choisies.

La formule de WALTHER est celle que nous avons utilisée pour vérifier nos produits. Cette formule est la plus employée.

$$W = m\ (\log T_1 - \log T) + W_1$$

$$W = \log.\log\ (\nu + 0{,}8)$$

W_1 sera donc : $\log.\log\ (\nu_1 + 0{,}8)$

ν et ν_1 = viscosités en centistokes
T et T_1 = températures absolues correspondantes
m = constante caractéristique facile à calculer.

Lorsqu'on connaît la viscosité à deux températures, c'est-à-dire ν_1 à T_1, ν_2 à T_2, on aura W_1 et W_2.

$$m = \frac{W_1 - W_2}{\log.T_2 - \log.T_1}$$

Pour une température T, nous aurons :

$$W = \frac{W_1 - W_2}{\log.T_2 - \log.T_1}\ (\log.T_1 - \log.T) + W_1$$

Comme nous pouvons le constater, la formule de WALTHER est l'équation d'une droite. En choisissant le logarithme des températures absolues comme abscisse et la valeur $\log.\log.(\nu + 0{,}8)$ comme ordonnée, on peut tracer une feuille d'abaque. De telles abaques sont utilisées par l'A.S.T.M. La formule de WALTHER appartient à la classe des formules empiriques et est une grande simpli-

fication donnant une solution simple pour l'usage pratique. La formule est valable pour l'intervalle de températures de 20 à 100°. Comme nous avons pu le constater lorsque nous avons appliqué cette formule aux produits synthétisés, elle donne une bonne concordance avec les chiffres déterminés expérimentalement. Elle peut donc être appliquée non seulement à des huiles lubrifiantes mais aux hydrocarbures lubrifiants obtenus par voie de synthèse.

Les auteurs américains DEAN et DAVIS (83) ont introduit l'indice de viscosité. Ces auteurs ont essayé de matérialiser l'allure de la courbe de la variation de la viscosité en fonction de la température par cet indice. Les huiles ont été réparties en deux séries :

- la série H comprend celles dont la viscosité est peu affectée par la variation de la température;

- la série L comprend celles dont la viscosité subit des variations importantes en fonction de la température.

Ceci étant posé, la relation générale entre la viscosité à 37,8 °C et 98,9 °C est donnée par l'équation :

$$y = ax^2 + bx + c$$

y = viscosité à 37,8 °C
x = viscosité à 98,9 °C
a, b et c = coefficients caractéristiques calculés pour chaque série.

On a pour la série H :

$$y = 0,0408\ x^2 + 12,568\ x - 475,4$$

Pour la série L :

$$y = 0{,}0216\ x^2 + 12{,}07x - 721{,}2$$

A partir de ces deux équations, on a pu dresser une table donnant pour une même viscosité à 98,9°, de deux huiles appartenant l'une à la série L, l'autre à la série H, leur viscosité à 37,8 °C.

L'indice de viscosité est donné par la formule :

$$\text{indice de viscosité} = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100$$

U = viscosité de l'huile à essayer à 37,8°

L et H = viscosités à 37,8° des huiles de la série L et H ayant toutes deux à 98,9° la même viscosité que celle de l'échantillon.

L'indice DEAN et DAVIS est surtout utilisé dans le commerce des lubrifiants.

Les résultats obtenus avec les produits préparés sont consignés dans les tableaux 1, 2 et 3 ci-joints.

Tableau 1

VISCOSITE

Produits	Viscosité absolue dynamique en cPo			Viscosité absolue cinématique en cSk		
	37,8°C	50°C	98,9°C	37,8°C	50°C	98,9°C
2-laurylindane	7,31	5,23	2,01	8,31	6	2,4
3-lauryltétraline	10,76	7,49	2,50	12,1	8,5	2,95
Phène 4-lauryl cycloheptane	14,23	9,46	2,91	16,1	10,8	3,45
2-myristylindane	9,40	6,75	2,43	10,7	7,75	2,90
3-myristyltétraline	14,67	9,81	3,12	16,6	11,2	3,7
Phène 4-myristyl cycloheptane	18,02	11,88	3,52	20,3	13,5	4,15

Tableau 2

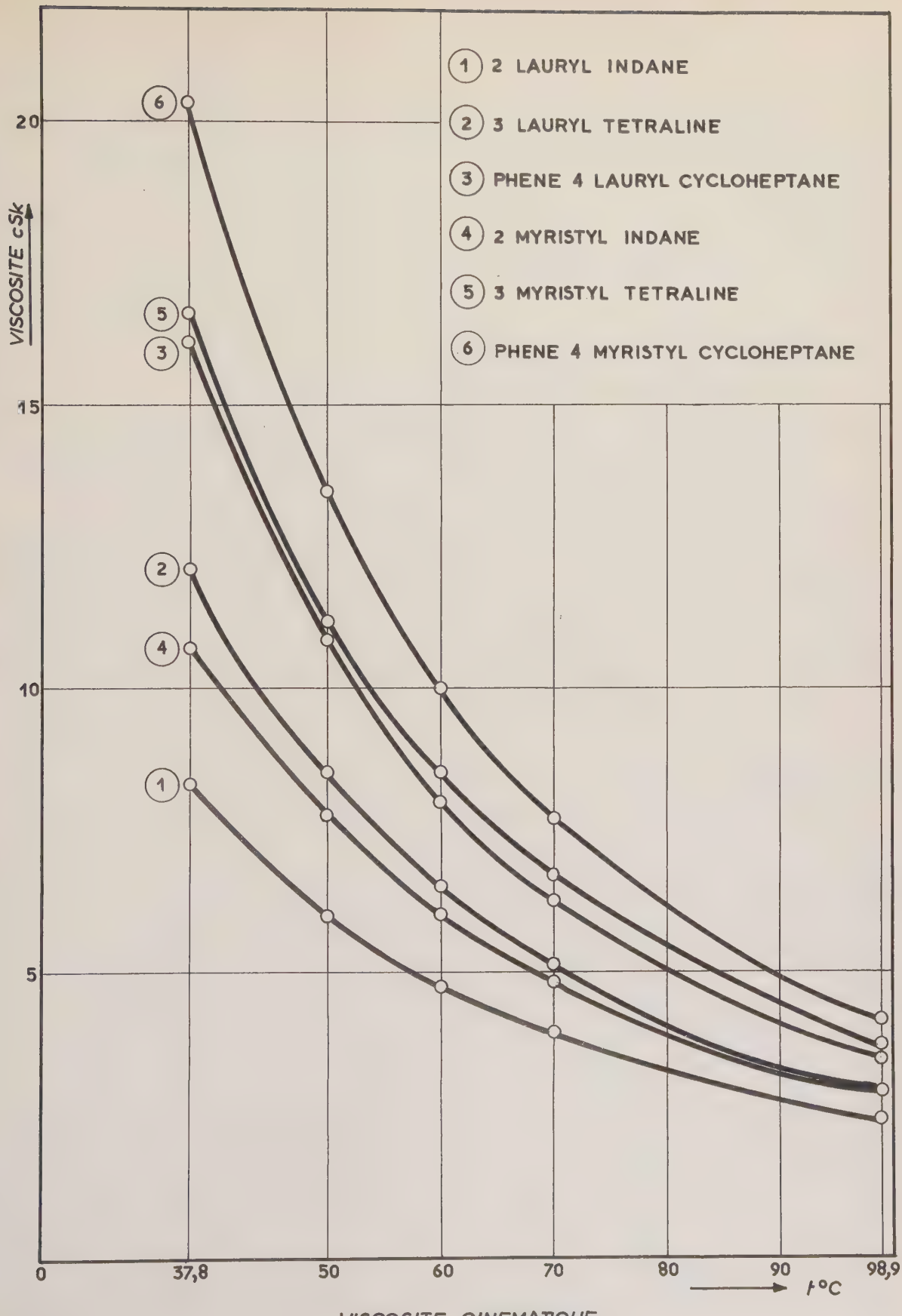
RELATION VISCOSITE-TEMPERATURE

Produits	Viscosité à 50°C en cSk déterminée	Viscosité à 50°C en cSk calculée par la formule de WALTHER
2-laurylindane	6	6,058
3-lauryltétraline	8,5	8,405
Phène 4-lauryl cycloheptane	10,8	10,594
2-myristylindane	7,75	7,70
3-myristyltétraline	11,2	11,25
Phène 4-myristyl cycloheptane	13,5	13,426

Tableau 3

INDICE DE VISCOSITE DEAN & DAVIS

Produits	Indice de viscosité DEAN and Davis
2-laurylindane	121
3-lauryltétraline	106
Phène 4 laurylcycloheptane	96
2-myristylindane	137
3-myristyltétraline	125
Phène 4 myristylcyclo-heptane	122


1 2 LAURYL INDANE
2 3 LAURYL TETRALINE
3 PHENE 4 LAURYL CYCLOHEPTANE
4 2 MYRISTYL INDANE
5 3 MYRISTYL TETRALINE
6 PHENE 4 MYRISTYL CYCLOHEPTANE
VISCOSITE cSk
20
15
10
5
0
37,8
50
60
70
80
90
98,9
t°C
VISCOSITE CINEMATIQUE

Les conclusions que nous pouvons tirer à la suite des résultats indiqués dans les différents tableaux sont les suivants :

1) La viscosité augmente avec le poids moléculaire.

2) La viscosité augmente avec la longueur de la chaîne latérale.

3) La viscosité augmente avec la complexité du cycle.

4) La nature du cycle détermine l'importance et l'effet que la fixation d'une chaîne latétale, d'une longueur donnée, exerce sur l'indice de viscosité d'un hydrocarbure.

5) La relation viscosité-température, d'après WALTHER, est valable pour les hydrocarbures de synthèse.

6) L'influence de la structure sur le point de congélation : à partir d'une longueur de la chaîne latérale de C_{14}, les produits sont solides à température ambiante.

B) Densité

La densité d'un produit à t° représente le rapport de sa masse volumique à la masse volumique de l'eau prise à 4°.

Pour nos déterminations, nous avons employé le pycnomètre de LIPKIN couramment utilisé dans l'industrie du pétrole. Il se compose d'un tube capillaire en U muni dans une de ses branches d'un récipient de 4,5 cc (tolérance ± 0,5 cc). Les deux capillaires sont gradués en mm sur une longueur de 8 cm. Avant d'utiliser l'appareil, il est nécessaire de le calibrer. Dans ce but, on introduit de l'eau bouillie et fraîchement distillée dans l'appareil, à une température de 20 à 25°. On choisit 3 points sur les deux branches graduées du capillaire. On établit une courbe de

calibrage en rapportant les lectures de l'échelle sur les deux branches de l'appareil au volume apparent correspondant. Si cette courbe n'est pas une droite, l'appareil est à rejeter. Le volume apparent est obtenu en divisant le poids de l'eau placée dans le pycnomètre par la densité de l'eau à 20° : 0,99823 ou à 25° : 0,99707.

Si M est la masse en grammes de liquide nécessaire pour remplir l'appareil à 20°.

m = masse en grammes d'eau nécessaire pour remplir l'appareil à 20°.

d_{20} = masse volumique de l'eau à 20° : 0,99823 g/cm^3

d_4 = masse volumique de l'eau à 4° : 1,00 g au cm^3

A = correction en grammes due à la poussée de l'air : $d_a \times m$ dans laquelle d_a est la masse volumique de l'air, approximativement égale à 0,0012 g au cm^3.

$$\text{Densité du liquide à } 20°/4 = \frac{(M + A)}{(m + A)} \cdot \frac{d_{20}}{d_4}$$

Comme nous sommes en présence de corps solides, nous avons déterminé aussi la densité à des températures de 50 et 60° afin d'obtenir en même temps le coefficient de correction de la température. Les chiffres obtenus sont réunis dans le tableau 4.

Tableau 4

Produits	Densité 20°/4°	Densité 35°/4°	Masse volumique à 50°	Masse volumique à 60°	Coefficient de correction pour 1°C
3-lauryl tétraline	0,9000		0,8821	0,8756	0,00065
2-lauryl indane	0,8912		0,8724	0,8656	0,00068
Phène 4 lauryl cycloheptane	0,8945		0,8763	0,8697	0,00066
3-myristyl tétraline		0,8809	0,8767	0,8704	0,00063
2-myristyl indane		0,8758	0,8711	0,8645	0,00066
Phène 4 myristyl cycloheptane		0,8846	0,8802	0,8738	0,00064

La densité, qui dans l'industrie du pétrole n'est utilisée que comme caractéristique d'identification, peut nous fournir toute une série de renseignements parmi lesquels nous mentionnerons :

1) La réfraction moléculaire

Plusieurs tentatives ont été faites pour déterminer une fonction de l'indice de réfraction et des propriétés physiques. En 1858, GLADSTONE (84) posait la fonction :

$$R = \frac{n - 1}{d}$$

R = réfraction spécifique
n = indice de réfraction à la température T
d = densité à la température T.

Bien que l'indice de réfraction d'un liquide varie, comme la densité, avec la température, il existe entre ces deux constantes physiques une relation indépendante de la température : la réfraction spécifique.

Mais la formule la plus employée n'est plus celle de GLADSTONE, mais une modification de LORENTZ-LORENZ (85).

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

Par multiplication avec le poids moléculaire, on obtient la réfraction moléculaire. Celle-ci peut servir à la vérification de la formule des combinaisons obtenues par voie de synthèse. Etant égale à la somme des réfractions atomiques des atomes composants, il est possible, lorsqu'on connaît l'analyse élémentaire d'une

combinaison et sa formule développée, de calculer la réfraction moléculaire en utilisant les increments ou réfractions atomiques d'EISENLOHR.

Nous distinguerons donc entre la réfraction moléculaire théorique calculée d'après la réfraction atomique et la réfraction moléculaire expérimentale déterminée à l'aide de l'indice de réfraction, la densité et le poids moléculaire.

La détermination des indices de réfraction a été faite avec le réfractomètre à lecture directe OPL; nous avons réuni les chiffres obtenus dans le tableau 5.

Tableau 5

Produits	Indice de réfraction pour la raie D		Réfraction mol. théoriq.	Réfraction mol. expérim.	Différence pour un groupe CH_2	
	à 20°C	à 35°C			moy. indiquées dans la littér. (x)	valeur trouvée
2-laurylindane	1,496		93,37	93,08		
2-myristylindane		1,488	102,60	103,28	4,624	4,85
3-lauryltétraline	1,502		97,88	98,37		
3-myristyltétraline		1,492	107,23	108,01	4,624	4,74
Phène 4 lauryl cycloheptane	1,504		102,60	103,94		
Phène 4 myristyl cycloheptane		1,495	111,86	112,74	4,624	4,51

(x) moyennes déterminées par EISENLOHR pour 66 hydrocarbures.

(Bulletin de l'Institut du Pétrole, tome 1, fasc. 5, p. 617, 1924, par ALTCHIDJIAN).

2) Teneur en hydrogène

Il existe pour les huiles minérales de graissage une relation entre la densité et la teneur en hydrogène, comme l'a d'ailleurs mentionné FREUND. Les valeurs ordinairement employées sont les suivantes.

Densité à 20°	Teneur en H %	Rapport C:H	Formule brute $C_n H_{2n-xn}$ valeur xn
0,850	14	1 : 1,955	0,045 n
0,860	13,78	1 : 1,921	0,079 n
0,870	13,56	1 : 1,887	0,113 n
0,880	13,35	1 : 1,853	0,147 n
0,890	13,15	1 : 1,819	0,181 n
0,900	12,93	1 : 1,785	0,215 n
0,910	12,71	1 : 1,751	0,249 n
0,920	12,50	1 : 1,717	0,283 n
0,930	12,29	1 : 1,683	0,317 n
0,940	12,07	1 : 1,645	0,355 n
0,950	11,85	1 : 1,615	0,385 n

Ces valeurs appliquées aux huiles minérales naturelles ne sont pas utilisables pour les produits obtenus par synthèse.

En se basant sur les travaux de MIKESKA et ROSSINI, il existe pour les carbures hydro-aromatiques et aromatiques substitués une relation presque linéaire pour l'hydrogène et la densité. Les valeurs à utiliser seraient les suivantes :

Densité à 15°	% en hydrogène
0,850	13,7
0,860	13,3
0,870	13
0,880	12,6
0,890	12,2
0,900	11,8
0,910	11,4
0,920	11
0,930	10,6
0,940	10,2
0,950	9,9

Appliquées aux produits liquides, c'est-à-dire aux laurylindane, lauryl-tétraline et phène lauryl cycloheptane, on obtient, en utilisant ces facteurs pour la teneur en hydrogène :

Produits	Densité à 15°	Teneur en H trouvée %	Teneur en H calculée %	Différence
Lauryl-indane	0,8946	12,02	12,10	- 0,08
Lauryl-tétraline	0,9032	11,61	11,67	- 0,06
Phène 4 laurylcy-cloheptane	0,8978	11,87	11,88	- 0,01

CONCLUSIONS

Dans notre travail nous avons synthétisé une série d'hydrocarbures contenant des cycles saturés en 5, 6 et 7 et possédant une chaîne latérale en C_{12} et C_{14} en position déterminée. Notre travail avait pour but de vérifier l'influence de la nature du cycle sur la viscosité et la courbe viscosité-température. Ces synthèses nous ont montré que lorsque dans ces combinaisons les chaînes latérales contiennent 14 atomes de carbone, les produits obtenus sont déjà solides à température ambiante.

Les déterminations viscosimétriques nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- la viscosité augmente avec le poids moléculaire.
- la viscosité augmente avec la longueur de la chaîne latérale.
- la viscosité augmente avec la complexité du cycle.
- la nature du cycle détermine l'importance et l'effet que la fixation d'une chaîne latérale, d'une longueur donnée, exerce sur l'indice de viscosité d'un hydrocarbure.
- la relation viscosité-température, d'après WALTHER, est valable pour les hydrocarbures de synthèse.
- l'influence de la structure sur le point de congélation : à partir d'une longueur de la chaîne latérale de C_{14}, les produits sont solides à température ambiante.

Nous avons signalé les utilisations possibles de la densité pour la vérification des composés.

Tous les corps préparés ne sont pas mentionnés, à notre connaissance, dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

(1) WATERMANN, VLUGHTER et VAN WESTEN, J. Inst. Petr. Techn., 21, 661,1933.

(2) VAN NES et VAN WESTEN, Aspects of the constitution of mineral oils, Elsevier Publishing Co, 1951.

(3) ROBERT, Revue I.F.P., 7, 55, 1952 et 8, 586, 1953.

(4) DEANSLY et CARLTON, Anal. Chem., 14, 220, 1942.

(5) LIPKIN, MARTIN et KURZ, Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed., 18, 376, 1946 et Anal. Chem., 19, 183, 1947.

(6) HERSH, FENSKE, BOOSER et KOCH, J. Inst. of Petr., 36, 624, 1950.

(7) MARTIN et SANKIN, Anal. Chem., 25, 206, 1953.

(8) ROSSINI et MAIR, Proceedings, Vème Congrès Mondial du Pétrole, 1959, section V, paper 18, New-York.

(9) PLATA, Composition et propriétés du naphte, des fractions essence et pétrole, Ac. Sc., 1957, p. 234.

(10) MAIR, LAVIDSON, KROUSKOP, ROSSINI, Anal. Chem., 30, 1814, 1958.

(11) ELSNER et PARKER, J. Chem. Soc., 542, 1957.

(12) ENTEL, RUOF, HOWARD, Anal. Chem., 26, 612, 1954.

(13) MAILLARD, DELUZARCHE, HASS, C.R., 245, 185, 1957

(14) HASS, DELUZARCHE, MAILLARD, C.R., 245, 540, 1957.

(15) CARPENTER et EASTER, J. Org. Chem., 19, 96, 1954.

(16) KUTZ, NIKELS, J. Am. Chem. Soc., 70, 4026, 1948

(17) Thèses de RUDLOF et de HICHAM EL ASS, Strasbourg 1959.

(18) TOPCHIEV, POKROVSKAJA, STEPANSTOVA, Bull. Ac. Sc. URSS, 55, 841, 1947; 119, 1164, 1958.

(19) MUZAEV, Dissertation russe, Institut du Pétrole, 1946.

(20) TOPCHIEV, C.R. Ac. Sc. URSS, 134, 1119, 1960.

(21) THIELE, Ber., 33, 666, 1900.

(22) THIELE, MERCK, Liebigs Ann., 415, 257, 1918.

(23) RUZICKA et PEYER, Helv. Chim. Acta, 18, 676, 1935.

(24) BRAUN, Allgem. Oel und Fettzt, 25, Mineral Oel, 1, 13, 1930.

(25) KROLLPFEIFFER et SCHAEFER, Ber., 56, 620, 1923.

(26) G. LEVY, C.R., 1931, 102, 1397 - C.R., 1931, 193, 174.

(27) ROBLIN, DAVIDSON, BOGERT, J. Am. Chem. Soc., 57, 152, 1935.

(28) MIKESKA, Ind. Eng. Chem., 28, 970, 1936.

(29) MIKESKA, SMITH, LIEBER, J. Org. Chem., 2, 499, 1938.

(30) SPILKER, Ber., 278, 1891.

(31) PETROV et NEFJODOV, Erd. und Kohle, 14, p. 905, 1961.

(32) FORZIATI, MAIR, ROSSINI, J. Res. Nat. Bur. Stand., 35, 513, 1945.

(33) MABERY et MATHEWS, J. Am. Chem. Soc., 30, 992, 1908.

(34) HERR, Petroleum, 4, 1339, 1908-1909.

(35) MARCUSSON, Chemiker Zeitung, 37, 553, 550, 1913.

(36) DUNSTAN et THOLE, J. Inst. Petr. Techn., 4, 204, 1917.

(37) NIENBURG et ZORN, Techn. Chim. des huiles, mars 1938, doc. allemand 104.

(38) WILSON et ALLIBONE, J. Inst. Petr. Techn., 18, 735, 1932.

(39) HUGEL, FRANGOPOL, WARSCHAWSKI, TCHERKEZOFF, Chim. & Ind., 26, 1282, 1932.

(40) LERER, Ann. Comb. Liq., 8, 681, 1933.

(41) LANDA-CECH et SLIVA, Collect. Tchécosl. Chem. Com., 5, 204, 1933.

(42) NEYMANN-PILAT, Ind. Eng. Chem., 33, 1382, 1941.

(43) COSBY et SUTHERLAND, A.P.I. Proc., nov. 1941.

(44) WYGENS, J. Inst. Petr. Techn., 22, 305, 1936.

(45) SCHMIDT, HOPP, SCHOELLER, Oel und Kohle, p. 985, 1938.

(46) ROBINSON, Refiner, mars 1942.

(47) SCHMIDT et GROSSE, Ber., 75, 826, 1942.

(48) SCHIESSLER, CLARKE, COSBY, HERR, ROWLAND, SLOATMANN, Refiner, nov. 1942.

(49) SCHIESSLER et coll., Refiner, nov. 1943.

(50) KAMM et MARVEL, J. Am. Chem. Soc., 42, 299, 1920; Org. Synth., 1, 5, 1921.

(51) RUHOFF, BURNETT et REID, J. Am. Chem. Soc., 56, 2784, 1934.

(52) RUZICKA et SCHENNZ, Helv. Chim. Acta, 11, p. 685, 1928.
(53) MICHAEL, J. Prakt. Chem., 2, 37, 496, 1888 et 46, 194, 1897.
(54) BAEYER, Ber., 18, 3455, 1885.
(55) CONRAD et GAST, Ber., 34, 1339, 1898.
(56) JACKSON, BIGELOW et WHITMORE, Ann. Chem. J., 1911, 46, 549.
(57) LORING, JACKSON et WHITMORE, J. Am. Chem. Soc., 37, 1522, 1915.
(58) MEYER et JACOBSON, Lehrbuch der Org. Chem., I (2), 374, 1909.
(59) DOLIQUE, Ann. Chim., 15, 451, 1913.
(60) KARRER, Lehrbuch org. Chem, p. 296.
(61) VOGEL, Pratical org. Chem., p. 168.
(62) CLEMMENSEN, B., 47, 1837; B. 47, 51, 681.
(63) MIKESKA, SMITH et LIBER, J. org. Chem., 2, 501, 1938.
(64) SOFFER et SHARK, J. Am. Chem. Soc., 67, 9, 1435, 1945.
(65) KISHNER, J. russ. chem. Sr., 43, 582, 1911.
(66) LUCK, Chem. Rundschau, Wien, 58, 79, 1945.
(67) HUANG-MINLON, J. Am. Chem. Soc., 68, 2487, 1946.
(68) ORMANDY et GRAVEN, J. Inst. Petr. Techn., 10, 101, 1926.
(69) MARDER, Oel und Kohle, p. 47, 75, 150, 182, 222, 923, 1935.
(70) FREUND, Petr. t. 31, n° 19, p. 2, 1935, suppl. Motorenbetrieb und Maschinenschmierung.
(71) BLACKWORD et RICKLESS, S.A.E. Journal, 28, 136, 1931.
(72) MOUGEY, S.A.E. Journal, 29, 200, 1931.
(73) EHLERS, Petroleum, 28, n° 41, p. 8, 1932.
(74) Mc LUER et FENSKE, Ind. Eng. Chem., 24, 1372, 1932.
(75) LARSON et SCHWARDERER, Nat. Petr. News, 25, n° 9, 25, 1933.
(76) GARTENMEISTER, Ztschr. f. physik Chemie, 6, 540, 1890.
(77) KOELBL et LUTHER, Brennst. Chemie, 30, 362, 1949.
(78) GRUNDBERG, Kolloid Z., 126, 87, 1952.
(79) EVANS, Congrès Mondial du Pétrole, 1937, p. 933.
(80) BATCHINSKI, Ztschr. f. phys. Chem., 84, 643, 1913.

(81) ANDRADE, Nature, 125, 209, 1930.
(82) WALTHER, Proc. World Petr. Cong., 2, 419, 1933.
(83) DEAN & DAVIS, Chem. Met. Eng., 36, n° 10, 618, 1929.
(84) GLADSTONE, Phil. Trans., 153, 223, 1863.
(85) LORENTZ-LORENZ, Wied. Ann., 9, 641; 11, 70, 1880.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LITHIUM EN CHIMIE ORGANIQUE

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 28 avril 1962
Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE